# БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ

СПРАВОЧНИК

УДК 669.21/23(083)

Авторский коллектив:

*И. А. АНДРЮЩЕНКО* (разд. 6.12); акад. *Н. А. ВАТОЛИН* (разд. 3); канд. техн. наук *Л. И. ВОРОНОВА* (разд. 6.10); канд. физ.-мат. наук *Э. В. ГАЛОШИНА* (разд. 4.9, 4.10); канд. геол.-минералог. наук *А. Д. ГЕНКИН* (разд. 1); канд. техн. наук *Н. Б. ГОРИНА* (разд. 4, 7, 5.3—5.5, приложение 2); чл.-кор. АН СССР *В. М. ГРЯЗНОВ* (разд. 6.11); докт. техн. наук *А. П. ДОСТАНКО* (разд. 6.8); канд. геол.-минералог. наук *Т. Л. ЕВСТИГНЕЕВА* (разд. 1); канд. физ.-мат. наук *В. Е. ЗИНОВЬЕВ* (разд. 4.4, 4.5); канд. физ.-мат. наук *М. М. КИРИЛЛОВА* (разд. 4.8); докт. хим. наук *Е. И. КЛАБУНОВСКИЙ* (разд. 6.11); канд. техн. наук *А. А. КУРАНОВ* (разд. 6.2, 6.5); канд. хим. наук *В. Л. ЛИСИН* (разд. 3); *В. М. МАЛЫШЕВ* (разд. 5.1, 5.2, 5.9, 6.1, 6.7); канд. физ.-мат. наук *В. А. МАТВЕЕВ* (разд. 4.6); *В. А. МИТЮШОВ* (разд. 6.2—6.6); канд. физ.-мат. наук *Л. В. НОМЕРОВАННАЯ* (разд. 4.8); докт. техн. наук *В. П. ПОЛЯКОВА* (историческая справка, 2.1—2.3, 4.1—4.3, 4.13, 5.6—5.8); канд. хим. наук *М. В. РАЕВСКАЯ* (разд. 5.10); *Д. В. РУМЯНЦЕВ* (5.1, 5.2, 5.9, 6.1, 6.7); докт. техн. наук *Е. И. РЫТВИН* (разд. 6.9); докт. хим. наук *Н. М. СИНИЦЫН* (разд. 4.12); канд хим. наук *А. М. СКУНДИН* (разд. 4.14); докт. хим. наук *Е. М. СОКОЛОВСКАЯ* (разд. 5.10); канд. техн. наук *И. П. СТАРЧЕНКО* (разд. 6. 13); канд. техн. наук *Н. И. ТИМОФЕЕВ* (разд. 2.4, 4.11, 6.1, 6.2, 6.4—6.6); докт. техн. наук *Ю. Д. ЧИСТЯКОВ* (разд. 6.8); *Г. С. ХАЯК* (Приложение 1).

Ответственный секретарь **Н. Б. Горина**

Рецензент: главный металлург В/О «Союззолото» *В. П. Никитин*

УДК 669.21/23(083)

**Благородные металлы.** Справ. изд./Под ред. *Савицкого Е. М.* — М.: Металлургия, 1984. 592 с.

Обобщены и систематизированы сведения о свойствах чистых благородных металлов, об их взаимодействии с элементами периодической системы, о структуре и свойствах сплавов этих металлов, о способах получения из них изделий. Описаны области применения благородных металлов и их сплавов. Приведены данные о физико-химическом взаимодействии благородных металлов — теоретической основе создания новых материалов с заданным комплексом свойств. Рассмотрены сплавы благородных металлов, используемые в приборостроении, электронике, медицине, химической и ювелирной промышленности.

Приведенные в справочнике данные о свойствах в соответствии с ГОСТ 8.310—78 относятся к категории информационных.

Предназначен для инженерно-технических работников различных отраслей промышленности, занимающихся разработкой и созданием новых материалов, устройств и приборов на основе благородных металлов. Ил. 465. Табл. 216. Библиогр. список: 907 назв.

Б $\frac{2605000000—099}{040(01)—84}$ 46—84

© Издательство «Металлургия», 1984

## СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Предисловие . . . . 5
Условные обозначения и единицы измерения . . . . 6
Историческая справка . . . . 8

**1. Основные руды и минералы. Основные типы месторождений** 12
1.1. Золото . . . . 12
1.2. Серебро . . . . 15
1.3. Платиновые металлы . . . . 19

**2. Получение благородных металлов и производство полуфабрикатов из них** . . . . 24
2.1. Получение золота . . . . 24
2.2. Получение серебра . . . . 27
2.3. Получение платиновых металлов . . . . 28
2.4. Производство полуфабрикатов из благородных металлов и сплавов . . . . 29
2.4.1. Плавка и литье . . . . 29
2.4.2. Обработка давлением . . . . 34
2.4.3. Прокатка листов, полос, ленты, фольги . . . . 34
2.4.4. Производство проволоки . . . . 37
2.4.5. Производство тонкостенных капиллярных трубок . . . . 38
2.4.6. Гидростатическое прессование . . . . 38
2.4.7. Штамповка изделий . . . . 39
2.4.8. Обработка резанием . . . . 39
2.4.9. Сварка плавлением . . . . 40
2.4.10. Производство биметаллов, композиций . . . . 41

**3. Физико-химические свойства благородных металлов и сплавов в жидком состоянии** . . . . 42
3.1. Плотность . . . . 42
3.2. Температурный коэффициент объемного расширения . . 50
3.3. Поверхностное натяжение . . . . 50
3.4. Удельное электросопротивление . . . . 59
3.5. Вязкость . . . . 62
3.6. Термодинамические свойства . . . . 66

**4. Физические, механические и химические свойства благородных металлов в твердом состоянии** . . . . 82
4.1. Кристаллическая структура . . . . 82
4.2. Электронная структура и поверхность Ферми . . . . 83
4.3. Ядерные свойства . . . . 98
4.4. Тепловые свойства . . . . 99
4.4.1. Температуры и теплоты плавления, температуры кипения и теплоты сублимации . . . . 99
4.4.2. Теплоемкость . . . . 99
4.4.3. Температуропроводность . . . . 100
4.4.4. Теплопроводность . . . . 102
4.4.5. Температурный коэффициент линейного расширения . . 104
4.5. Электрические свойства . . . . 105
4.5.1. Удельное электросопротивление . . . . 105
4.5.2. Удельная электрическая проводимость . . . . 109

Стр.


4.6. Термоэлектрические эффекты в благородных металлах . . 110
4.6.1. Термоэлектрические эффекты и формулы связи термоэлектрических коэффициентов . . . . . . . . 110
4.6.2. Методы измерения термоэлектродвижущей силы . . . 110
4.7. Эмиссионные и вторичноэмиссионные свойства . . . . 114
4.8. Оптические свойства . . . . . . . . . . . . 120
4.9. Магнитные свойства . . . . . . . . . . . . 129
4.10. Эффект Холла . . . . . . . . . . . . . 137
4.11. Механические свойства . . . . . . . . . . . 139
4.12. Химические свойства . . . . . . . . . . . 144
4.13. Коррозионная стойкость . . . . . . . . . . 171
4.14. Электрохимические и адсорбционные свойства . . . 173

**5. Взаимодействие благородных металлов с элементами Периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева** 185

5.1. Двойные диаграммы состояния золота . . . . . . . 185
5.2. Двойные диаграммы состояния серебра . . . . . . . 199
5.3. Двойные диаграммы состояния рутения . . . . . . . 213
5.4. Двойные диаграммы состояния осмия . . . . . . . 231
5.5. Двойные диаграммы состояния родия . . . . . . . 241
5.6. Двойные диаграммы состояния иридия . . . . . . . 261
5.7. Двойные диаграммы состояния палладия . . . . . . 280
5.8. Двойные диаграммы состояния платины . . . . . . 312
5.9. Тройные и многокомпонентные диаграммы состояния золота и серебра . . . . . . . . . . . . . . 333
5.10. Тройные и многокомпонентные диаграммы состояния платиновых металлов . . . . . . . . . . . . 342

**6. Применение благородных металлов и сплавов** . . . . 407

6.1. Материалы для электрических контактов . . . . . 407
6.2. Материалы для потенциометров . . . . . . . . 422
6.3. Термопары и термометры сопротивления . . . . . 426
6.4. Тензодатчики . . . . . . . . . . . . . . 433
6.5. Магниты . . . . . . . . . . . . . . . 435
6.6. Упругие элементы . . . . . . . . . . . . 437
6.7. Припои . . . . . . . . . . . . . . . 438
6.8. Материалы для микроэлектроники . . . . . . . 441
6.9. Жаропрочные конструкционные материалы . . . . . 465
6.10. Коррозионностойкие материалы . . . . . . . . 489
6.11. Катализаторы . . . . . . . . . . . . . 491
6.12. Сплавы для стоматологии . . . . . . . . . . 505
6.13. Материалы для ювелирного производства . . . . . 508

**Приложения** . . . . . . . . . . . . . . . 521

1. Стандартизованные благородные металлы, сплавы и изделия из них . . . . . . . . . . . . . . . . 521
2. Электролиты и реактивы для выявления структуры благородных металлов и их полировки . . . . . . . . . 536
2.1. Выявление структуры благородных металлов . . . . 536
2.2. Электролитическое полирование и травление благородных металлов . . . . . . . . . . . . . . . 541
Библиографический список . . . . . . . . . . . 554
Указатель двух-, трех- и многокомпонентных диаграмм состояния благородных металлов с элементами Периодической системы . 584
Предметный указатель . . . . . . . . . . . . 590




## ПРЕДИСЛОВИЕ

Необходимость решения ряда важнейших проблем науки и техники и выявления наиболее перспективных направлений ставит перед работниками науки и промышленности важные задачи, одна из которых — эффективное и экономное использование благородных металлов — национального богатства нашей страны. Эти металлы — золото, серебро, рутений, осмий, родий, иридий, палладий и платина — обладают комплексом уникальных физико-химических свойств и нашли широкое применение в качестве ускорителей химических процессов, коррозионностойких и жаропрочных конструкционных материалов, датчиков электрических сигналов, высокоэффективных отражателей и т. д.

В последние десятилетия благородные металлы, их сплавы и соединения все шире применяются в промышленности; возникающая в связи с этим дефицитность золота, серебра, платины и иридия требует их более рационального использования и замены менее дефицитными материалами.

Известные из отечественной и зарубежной литературы сведения об этих металлах разрозненны и подчас противоречивы, что вызывает трудности у специалистов, занимающихся использованием благородных металлов и разработкой новых сплавов на их основе. В предлагаемом справочнике впервые сделана попытка собрать и систематизировать наиболее полные и достоверные сведения о благородных металлах, их сплавах и соединениях. Значительное различие в объеме информации по разным металлам объясняется различной степенью их изученности.

В справочнике последовательно рассмотрены история, сырьевые ресурсы и перспективы использования благородных металлов, физические и химические свойства жидких и твердых металлов, двойные, тройные и многокомпонентные диаграммы состояния. Достаточно полно освещено взаимодействие благородных металлов с элементами Периодической системы, приведены свойства наиболее перспективных сплавов, их эксплуатационные характеристики. Данные приведены на основе открытых публикаций советских и зарубежных авторов.

Издание такого справочника несомненно будет способствовать более рациональному использованию благородных металлов.

*Чл.-кор. АН СССР*

*Е. М. Савицкий*

## УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И ЕДИНИЦЫ ИЗМЕРЕНИЯ

$a$, $b$, $c$ — периоды решетки, нм;
$C$ — молярная теплоемкость, Дж/(моль·К);
$c$ — содержание, % (по массе), % (ат.); удельная теплоемкость, Дж/(кг·К);
$N$ — мольная доля;
$T$, $t$ — температура, К, °С соответственно;
$d$ — плотность, кг/м³; толщина, нм;
$\alpha$ — температурный коэффициент линейного (объемного) расширения — т. к. л. р., град$^{-1}$; температурный коэффициент сопротивления — т. к. с., град$^{-1}$;
$\sigma$ — поверхностное натяжение, Дж/м²; удельная электрическая проводимость, см/м;
$\rho$ — удельное электрическое сопротивление, Ом·м;
$\eta$ — динамическая вязкость, Па·с;
$\nu$ — кинематическая вязкость, м²/с;
$E$ — энергия взаимодействия, Дж; модуль нормальной упругости, Па; энергия активации образования соединения, эВ; потенциал, В; напряженность электрического поля, В/м;
$H$ — энтальпия, Дж;
$G$ — свободная энергия, Дж; модуль сдвига, Па;
$S$ — энтропия, Дж/град; абсолютная т. э. д. с., В/К; коэффициент тензочувствительности;
$p$ — давление (упругость), Па;
$a$ — термодинамическая активность; температуропроводность, м²/с;
$\gamma$ — коэффициент термодинамической активности; энергия дефекта упаковки, эВ
$Q$ — внутренняя энергия (теплота), Дж;
$Q_{пл}$ — теплота плавления, Дж/моль;
$Q_{субл}$ — теплота сублимации, Дж/моль;
$\lambda$ — коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К); длина волны, м;
$r$ — остаточное электрическое сопротивление;
$T_к$ — критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние, К;
$\theta_C$ — температура Кюри, К;
$\sigma_a$ — сечение поглощения тепловых нейтронов, б;
$\sigma_b(S)$ — сечение рассеяния тепловых нейтронов, б;
$E$ — т. э. д. с., В;
$I$ — сила тока, А;
$П$ — коэффициент Пельтье, В;
$\sigma_T$ — коэффициент Томсона, В·К$^{-1}$;
$L$ — число Лоренца;
$\varphi$ — работа выхода электрона, эВ;
$j$ — плотность тока термоэмиссии, А/м²;
$\sigma_{max}$ — максимальный коэффициент вторичной электронной эмиссии;
$E_{pm}$ — энергия первичных электронов, соответствующая $\sigma_{max}$, эВ;
$\eta_{max}$ — максимальный коэффициент неупругого отражения электронов;
$U^{I}_{кр}$ — первый критический потенциал, В;
$W$ — плотность потока теплового излучения, Вт/м²;
$W^0$ — плотность потока теплового излучения абсолютно черного тела, Вт/м²;



$n$ — показатель преломления;
$k$ — показатель поглощения;
$R$ — отражательная способность;
$\varepsilon$ — интегральная излучательная способность;
$\varepsilon(\lambda)$ — спектральная излучательная способность;
$\varepsilon_н$ — нормальная излучательная способность;
$\chi_m$ — удельная магнитная восприимчивость, м³/кг;
$\chi_v$ — объемная магнитная восприимчивость;
$M$ — магнитный момент, $\mu_B$;
$H$ — напряженность магнитного поля, А/м;
$R_H$ — коэффициент Холла, м³/Кл;
$F$ — сила Лоренца;
$n$ — концентрация носителей тока, 1/м³;
$H_c$ — коэрцитивная сила, кА/м;
$(BH)_{max}$ — максимальная магнитная энергия, Дж/м³;
$B$ — магнитная индукция, Тл;
$B_r$ — остаточная индукция, Тл;
$B_d$ — магнитная индукция в рабочем зазоре, соответствующая максимальной магнитной энергии, Тл;
$H_d$ — коэрцитивная сила, соответствующая максимальной магнитной энергии, кА/м;
$\mu_{rev}$ — обратимая магнитная проницаемость;
$\dot{\varepsilon}$ — скорость ползучести;
$D$ — коэффициент диффузии; модуль всестороннего сжатия, Па;
$\mu$ — коэффициент Пуассона;
HV, HB, HRC — твердость по Виккерсу, Бринеллю, Роквеллу соответственно, Па;
$H_\mu$ — микротвердость, Па;
$\sigma_в$ — временное сопротивление, Па;
$\sigma_т$ — предел текучести, Па;
$\sigma_{0,2}$ — предел текучести при растяжении, деформация 0,2 %, Па;
$\sigma_{0,001}$ — предел упругости при растяжении, деформация 0,001 %, Па;
$\delta$ — удлинение, %;
$\psi$ — сужение поперечного сечения, %;
$E_0$ — стандартный потенциал, В;
$E_{н.з}$ — потенциал нулевого заряда, В;
$E_{н.п.з}$ — потенциал нулевого полного заряда, В;
$i_0$ — ток обмена, А/м²;
$\mu_l$, $\mu_n$ — холловская подвижность электронов и дырок соответственно;
$\varphi_в$ — высота потенциального барьера, эВ;
$\rho_к$ — контактное сопротивление, Ом·см²;

# ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

*Золото*

На ранних стадиях истории развития человечества, когда основой существования были собирательство и охота, когда возник культ предметов, вера в их магическое могущество, одним из важных тотемов стало золото. Яркое и блестящее самородное золото, так непохожее на обычные камни, как бы овеществляло солнечные лучи. Это получило отражение в самом названии металла у различных народов [1—6].

Добыча золота началась еще в конце каменного века. Оно известно всем древнейшим цивилизациям Земли. Так древним египтянам изделия из золота были известны за 12 тыс. лет до н. э. Древние Египет, Греция и Рим достигли высокого уровня развития технологии добычи золота из руд, их обогащения, рафинирования и обработки золота [1—6]. Интересно отметить, что технология получения тонкой фольги (0,01—0,001 мкм), известная древнеегипетским металлургам, была заново разработана в Европе только в XVIII в. н. э. В Египте в середине II тысячелетия до н. э. при фараоне Тутмосе II добывали до 50 т золота в год [2, 4].

С III тысячелетия до н. э. наряду с древним Египтом значительная разработка россыпей велась на территории Южной и Западной Африки, которая и сегодня остается основным производителем золота.

Крупнейшим золотодобывающим районом в Древнем мире была также Западная Европа. В I тысячелетии до н. э. в колониях на территории Пиренейского полуострова древние римляне добывали до 8 т золота в год. Золотые монеты стали главными в денежном обращении Европы. В VI в. до н. э. вели разработку золотых россыпей на Балканах. К V в. н. э. золотые месторождения в Европе были практически полностью исчерпаны.

В Азии следы древней золотодобычи находят в Иране, по берегам Персидского залива, в Аравии. Начиная с III тысячелетия до н. э. значительное количество золота добывали в Индии и в Тибете. В Китае во II тысячелетии до н. э. уже чеканили золотую монету. В I тысячелетии до н. э. началось освоение россыпей Белуджистана (Пакистан), Кашгарии (Китай), Западной Сибири, Приамурья, Средней и Малой Азии.

Судя по археологическим данным, разработка золота на американском континенте велась в основном на территории современных Мексики, Гватемалы, Колумбии, Панамы, Перу и Кубы — общая добыча золота в доколумбовый период составляет примерно 200 т [2—4]. Если учесть, что общее количество золота, добытого за всю многовековую историю развития человеческого общества, составляет около 80 тыс. т, то на долю древних веков приходится примерно 15 %. Для сравнения следует отметить, что с V по XV в., т. е. до открытия Америки, удалось добыть около 2500 т золота. Позднее (после XV в.) основная доля добычи золота приходится на долю Американского континента.

На территории России добыча золота началась также в глубокой древности. Имеются археологические данные о золотом промысле на Алтае в середине IV тысячелетия до н. э. Кавказским народам золотые изделия были известны за 3 тыс. лет. до н. э. В Казахстане, Сибири, на Урале, в Заволжье найдены золотые изделия бронзового века.

Древнерусское государство не имело своей золотодобывающей промышленности и покупало золото в Византии для изготовления монет и украшений. Зарождение золотодобывающей промышленности в России относится к началу XVIII в. Первоначально золото стали добывать при переработке золотосодержащих руд на Нерчинском и Колывано-Воскресенском заводах на Урале. В 1745 г. золотая россыпь была обнаружена крестьянином Ерофеем Марковым недалеко от Екатеринбурга (Свердловска). К концу XVIII в. на Урале, Алтае и Забайкалье было открыто несколько десятков коренных месторождений золота. До 1814 г. в России была добыта всего 21 т золота.

Открытие Л. И. Брусницыным (1814 г.) способа обогащения золотоносных песков и отмена государственной монополии вызвали бурный рост золотодобывающей промышленности во всех районах Урала, Западной Сибири (1827 г.), Алтая (1830 г.), Якутии (1840 г.), Забайкалья (1832 г.), Приамурья (1850 г.), Приморского края (1870 г.). Россия стала основной золотодобывающей державой [4]. После 1850 г. произошло резкое снижение доли добычи русского золота в связи с открытием и разработкой Калифорнийских россыпей. Затем золото было найдено в Австралии, в Америке (Колорадо, Дакота, Невада). К концу XIX в. мировой центр добычи золота переместился в Южную Африку, которая до сих пор остается основным поставщиком золота в капиталистическом мире. Следует отметить, что мировая добыча золота в XX в. сильно зависела от общего состояния экономики капиталистического мира. К 1940 г. в капиталистических странах добывалось 1140 т золота в год. В 1970 г. эта добыча превысила 1380 т в год. В последующие годы наблюдается заметное снижение добычи золота.

*Серебро* [6—8]

Из благородных металлов серебро наиболее широко распространено в природе. Содержание его в земной коре составляет $1 \cdot 10^{-5}$ % (по массе), что в 20 раз превышает содержание золота и приблизительно равно содержанию металлов платиновой группы. В отличие от золота оно редко встречается в самородном виде. Чаще всего серебро присутствует в рудах цветных металлов (цинка, свинца и др.) в виде сульфидных соединений.

Красивый внешний вид серебра и возможность длительного хранения, несомненно, привлекали внимание. Если желтый цвет золота ассоциировался у древних людей с солнцем, то блестящий белый цвет серебра — с луной, что отразилось в названиях этого металла. Более позднее латинское название серебра — аргентум — происходит от латинского корня белый, блестящий. Наряду с золотом и медью относится к числу первых металлов, освоенных человеком. Уже с глубокой древности в Южной Европе, на Ближнем и Среднем Востоке серебряная утварь передавалась по наследству. Серебро в виде слитков и рубленных кусков металла служило торговым эквивалентом.

Самые ранние крупные разработки серебра велись в Восточной части Малой Азии примерно в 4 тысячелетии до н. э. Позднее серебряные месторождения разрабатывались в Армении и Бактрии (верхнее и среднее течение Аму-Дарьи). Около 500 лет до н. э. началась разработка серебряно-свинцовых руд в Греции на знаменитых Лаурионских рудниках, которые в течение нескольких столетий были основой экономического могущества Афин; здесь в течение нескольких столетий было добыто более 77 тыс. т серебра. В более позднее время (VIII—XV вв.) серебро добывали в Трансильвании (Румыния) и Богемии (Чехия).

Особенно большой подъем в добыче и получении серебра произошел после открытия Америки. В Мексике, Боливии и Перу были открыты крупные и богатые месторождения серебра.

На территории СССР добыча серебра велась с древних времен в Закавказье и Башкирии. Однако до XVIII в. Русское государство не имело своей промышленности благородных металлов.. Крупные месторождения серебра в Забайкалье, на Алтае, в Средней Азии и на Кавказе стали разрабатываться лишь в XVIII в. Доля русского серебра в

мировой добыче была ничтожна (2,92 % в 1912 г.). В 1900 г. в России добыли всего 3240 кг, в то время как в США — 1803 т, Мексике — 1746 т, Боливии — 355 т. Количество серебра, добываемого в царской России, было недостаточным даже для внутренних потребностей.

По мере увеличения количества добываемого серебра совершенствовалась технология его добычи и очистки. Большой вклад в развитие металлургии серебра внесли русские ученые и мастера. Ивану Мокееву, мастеру Московского монетного двора, впервые удалось отделить золото от серебра. В 1721 г. из полученного по его способу золота и серебра были отчеканены специальные медали.

В 1752 г. академик У. Х. Сальхов предложил разделить золото и серебро азотной кислотой. Иван Шлаттер ввел пирометаллургический способ разделения серебра и золота, после чего следовала гидрометаллургическая обработка азотной кислотой полученного серебристого золота. Этот комбинированный способ аффинажа применяли на Петербургском монетном дворе до 1820 г.

Теоретические основы процесса цианирования были заложены П. Р. Багратионом, показавшим, что золото и серебро хорошо растворяются в слабых водных растворах щелочных цианидов. Он также установил ускоряющее действие воздуха на растворение золота и серебра и доказал возможность осаждения золота и серебра из цианистых растворов неблагородными металлами.

В 1802 г. француз д'Арсе изобрел аффинаж серебра серной кислотой. В этом процессе неочищенное серебро растворяют в кипящем медном купоросе, золото осаждается на дне, а серебро восстанавливается до металла медью или железом. Этот процесс получил широкое распространение в XIX в., но затем был вытеснен электролизом, при помощи которого из неочищенного серебряного анода получают кристаллическое серебро чистотой 99,9 %.

### *Платиновые металлы* [6,8—17]

Археологические исследования показывают, что впервые люди встретились с платиной тысячелетия назад. Самородки платины находили вместе с золотом и называли «белым золотом» (Египет, Испания, Абиссиния), «лягушачьим» золотом (о. Борнео), «белым свинцом» (Восточная Сибирь) [6]. Уже в древние времена платину и ее сплавы с золотом использовали для изготовления зеркал, ювелирных изделий и украшений, бытовой утвари (Древний Египет 700 лет до н. э., римские колонии на Пиренейском полуострове 1 тыс. лет до н. э., государство инков на севере Эквадора, Колумбия).

К началу нашей эры платина была забыта и вновь открыта сравнительно недавно, после завоевания испанскими конкистадорами Южной Америки. Первое упоминание в средневековых европейских источниках о платине, как «светлом не плавящемся» металле было сделано итальянцем Ю. Скалингером в 1537 г. Приоритет же открытия платины признан за доктором Вудом (1749 г.). Первое научное описание платины было опубликовано Уотстоном в трудах Королевского общества в 1749—1750 гг. (Англия).

К концу XVIII столетия тяжелый белый металл все больше привлекает внимание химиков. Началось подробное изучение и разработка технологии получения ковкой платины. Чистую платину впервые удалось получить в 1803 г. Волластону, ему же принадлежит разработка первого промышленного способа получения ковкой платины [11]. Подробное изучение платиновой руды позволили ему в том же году обнаружить еще два элемента — палладий и родий. В 1804 году Теннант выделил иридий и осмий из черного осадка, оставшегося после растворения платиновой руды в царской водке [12]. Последний элемент платиновой группы был открыт только через 40 лет. Он был выделен из уральской платиновой руды профессором Казанского Университета К. К. Клаусом и назван им в честь России рутением [13].



Открытие в России платины как спутника золота относится к первой половине XIX в. (1819 г.). Первая промышленная платиновая россыпь была обнаружена на Урале в 1824 г. управляющим Гороблагодатскими горными заводами Н. Р. Мамышевым. Ему же принадлежат первые в России работы по очистке и изготовлению изделий из платины. До 1936 г., т. е. до разработки способа получения металлов платиновой группы из шламов медноникелевого производства, Урал давал большую часть мировой продукции металлов платиновой группы.

Роль русских ученых в развитии платинового дела, в изучении химии, металлургии, физикохимии и металловедения платиновых металлов очень велика. Большое значение для развития промышленности благородных металлов имела работа П. Г. Соболевского по изысканию сравнительно простого и безвредного способа аффинажа и получения ковкой платины [14]. Работа этого ученого по получению ковкой платины была первым научным трудом по порошковой металлургии. Современником П. Г. Соболевского К. К. Клаусом была создана химия платиновых металлов (XIX в.), разработаны методы разделения и аффинажа платиновых металлов, причем методы получения чистых платины и родия использовали в промышленности вплоть до 1929 г. [16]. Промышленный аффинаж уральской платины был организован в 1879 г. на Тентелевском заводе в Петербурге. Работами по аффинажу руководил Ф. В. Вильм, которому принадлежит также способ получения палладия через палладозамин, применяемый повсеместно до сих пор [16].

После Великой Октябрьской социалистической революции под руководством академиков Л. А. Чугаева и И. И. Черняева сотрудниками Института по изучению платины, а затем Института общей и неорганической химии (В. В. Лебединским, Н. К. Пшеницыным, С. Е. Красиковым, Н. И. Подкопаевым, О. Е. Звягинцевым и др.) совместно с работниками промышленности (проф. Н. Н. Барабошкиным, А. В. Мироновым, Н. Ф. Федоровым и др.) были решены важнейшие проблемы аффинажа платиновых металлов, их разделения и получения спектрально чистых золота, платины и палладия. Решение этих проблем позволило обеспечить нашу промышленность необходимыми платиновыми металлами.

С начала 1900 г. Н. С. Курнаков с сотрудниками провел цикл работ по исследованию металлических сплавов, особенностей их образования и влиянию различных факторов на их структуру и свойства [17]. Эти исследования физических и химических свойств компактных благородных металлов и их сплавов, работы по построению диаграмм состояния, диаграмм состав—свойство и выявлению особенностей физико-химического взаимодействия благородных металлов в дальнейшем продолжались в АН СССР под руководством В. А. Немилова, А. А. Рудницкого, продолжаются под руководством Е. М. Савицкого, в МГУ им. М. В. Ломоносова и других организациях страны.

За рубежом основные исследования благородных металлов сосредоточены в специальных лабораториях фирм «Джонсон Маттей и К» (Англия) и «Энгельгардт Кемикел Корпорейшен» (США), а также в Исследовательском институте металлохимии и благородных металлов (ФРГ). Среди зарубежных ученых следует отметить Е. Рауба, Оборовского и Цвигмана, Джаффи и Кнаптона, Лоебиха и Харриса, Шуберта, Дарлинга, работы которых связаны с исследованием структуры, механических и физических свойств благородных металлов, построением диаграмм состояния, изучением влияния различных факторов на хрупкость и обрабатываемость платиновых металлов.

# 1 ОСНОВНЫЕ РУДЫ И МИНЕРАЛЫ. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

## 1.1. Золото

Месторождения золота бывают трех типов, различающихся по условиям образования. 1. Месторождения коренные (эндогенные), возникновение которых связано с глубинными процессами. 2. Месторождения экзогенные, представленные в основном золотоносными россыпями и возникающие при разрушении коренных месторождений золота. 3. Метаморфизованные экзогенные месторождения — золотоносные конгломераты и песчаники, представляющие собой продукт преобразования древних россыпей.

*Эндогенные месторождения золота* наиболее разнообразны по составу. В многочисленных классификациях этих месторождений [22] учитываются глубина образования месторождений, влияние руд сульфидов и другие признаки. Упомянем лишь главные типы золоторудных месторождений.

Кварц-золоторудные и кварц-сульфидно-золоторудные месторождения, формирующиеся на больших и умеренных глубинах в обстановке высоких и средних температур, представлены жилообразными или линзовидными рудными телами, единичными протяженными жилами, системами жил и прожилков, зонами прожилковой и вкрапленной минерализации.

В кварц-золоторудных месторождениях рудные тела сложены агрегатами сливного и грубозернистого кварца с небольшим (1—5 %) количеством сульфидов (пирит, арсенопирит) [21]. Золото, обычно свободное, характеризуется неравномерным распределением с образованием столбообразных и гнездовидных обогащенных участков. В Советском Союзе месторождения этого типа встречаются в рудном поясе Енисейского кряжа, в Верхнеколымском районе, Южном Верхоянье и Узбекистане. За рубежом типичными представителями малосульфидных кварц-золоторудных месторождений являются золоторудное поле Колар (Индия), разрабатываемое на глубине более 3,3 км, месторождения Канады (Йеллоунайф), США (Мазер-Лод), Австралии (Грейт-Боулдер, Бендиго, Балларат).

Минеральный состав кварц-сульфидно-золоторудных месторождений значительно разнообразнее, чем кварц-золоторудных. Сульфиды составляют 15—30 % жильного выполнения. Кроме пирита, арсенопирита, сульфидов свинца, меди, цинка, распространены сульфосоли серебра, сурьмы, минералы висмута, теллуриды. Золото находится как в свободном, так и в дисперсном, распыленном в сульфидах состоянии. Распределение золота в рудных телах в значительной мере зависит от размещения сульфидной минерализации. Иногда сульфиды развиты в большем количестве, чем кварц (Дарасунское месторождение в Забайкалье). Кварц-сульфидно-золоторудные месторождения известны на Урале (Березовское, Кочкарское и др.), в Алтае-Саянском рудном поясе, Якутии, Казахстане. За рубежом месторождения этого типа развиты в США (Хомстейк), Канаде (Поркьюйайн), Бразилии (Морро-Велло) [21].

Промышленное значение кварц-золоторудных и кварц-сульфидно-золоторудных месторождений чрезвычайно велико. Они являются также основным источником россыпных месторождений золота.

Отдельную формацию золоторудных месторождений составляют малоглубинные месторождения золота, развитые преимущественно в областях интенсивной вулканической и субвулканической деятельности.



Характерные минералогические признаки месторождений этой формации заключаются в преобладании тонкозернистого халцедоновидного или гребенчатого кварца, в среднем незначительном количестве сульфидов, существенной роли сульфосолей и сульфидов серебра, преимущественно низкопробном золоте (проба 750—550). Золото неоднородное по составу, чаще мелкое до тонкодисперсного, местами в сочетании с более крупным, в виде скелетных сростков, проволочек, дендритов. Типично наличие в рудных телах участков, очень богатых золотом («рудных столбов»). В зависимости от развития в рудах сульфидов, сульфосолей и теллуридов различного состава выделяются следующие геохимические типы малоглубинных месторождений золота [18]: 1 — золото-серебряный, 2 — золото-серебряно-сурьмяный, 3 — золото-мышьяково-сурьмяный, 4 — золото-серебряно-свинцово-цинковый, 5 — золото-теллуровый и золото-селеновый.

В Советском Союзе малоглубинные месторождения золота распространены на северо-востоке (Охотско-Чукотский вулканический пояс), в Приморье, Забайкалье, Армении [23]. За рубежом они развиты в Восточных Карпатах (СРР, Трансильвания), США (Криппл-Крик, Комсток, Голдфилд и др.), Японии, Индонезии. Высокая концентрация золота в рудных столбах определяет важное промышленное значение малоглубинных месторождений.

К числу эндогенных месторождений золота принадлежат также его проявления в формациях существенно сульфидных руд [22]. Эти формации представлены колчеданными (медно-колчеданными, цинково-колчеданными, колчеданно-полиметаллическими), медно-никелевыми, медно-молибденовыми, иногда свинцово-цинковыми месторождениями. Золото в рудах этих месторождений диспергировано в виде мельчайших вкраплений в сульфиды железа, меди, свинца, цинка и извлекается при переработке руд попутно.

*Экзогенные месторождения золота.* Различают золотоносные зоны окисления рудных месторождений и золотоносные россыпи [22]. Золотоносные окисленные руды развиваются в рудных телах сульфидного состава в результате выщелачивания сульфидов атмосферными агентами. В большинстве известных рудных полей эти руды почти отработаны. Значительно большее промышленное значение имеют золотоносные россыпи.

Золотоносные россыпи широко распространены во всех золотоносных провинциях мира. Образование россыпей обусловлено воздействием на эндогенные золоторудные месторождения процессов физического и химического выветривания, деятельности рек, морей, ледников, ветра. Различают россыпи остаточные, речные, морские, ледниковые, золовые. Наиболее распространены аллювиальные (речные) россыпи. Золото при перемещении от коренных источников в россыпи подвергается окатыванию, истиранию, коррозии, но все же сохраняет ряд особенностей морфологии и состава, присущих первичному золоту. В большинстве россыпей главная масса золота представлена частицами величиной 0,5—4 мм, причем наиболее крупное золото располагается близ коренных месторождений. Совместно с золотом в россыпях концентрируются такие тяжелые минералы, как магнетит, ильменит, минералы олова, вольфрама, а в комплексных золотоплатиновых россыпях минералы платиноидов. Многие наиболее богатые россыпи были выработаны в XIX, начале XX в. В Советском Союзе золотоносные россыпи известны на Урале, в Западной Сибири, в Забайкалье, в Ленском и других районах [23]. За рубежом крупнейшие россыпи разрабатывались на Аляске, в Калифорнии и в других западных штатах США, в Австралии, Новой Зеландии, Канаде, Центральной и Южной Африке. В настоящее время роль золотоносных россыпей в общей добыче золота резко снизилась, но и для ряда стран она остается ведущей.

*Метаморфизованные экзогенные месторождения золота* представлены уран-золотосодержащими конгломератами [22]. Характерными представителями этого типа являются месторождения Витватерсранд (ЮАР), Жанобина (Бразилия), Блайнд-Ривер (Канада). Месторождение Витватерсранд является крупнейшим в мире по запасам и добыче золота. Золотосодержащие слои — рифы — в этом месторождении прослеживаются на десятки километров при мощности 0,3—3 м. Они сложены гальками молочно-белого кварца, прочно сцементированными мелкозернистым кварцем, пиритом и другими минералами. Золото находится в цементе, где оно образует тонкие (1—100 мкм) пленочные выделения в сульфидах. Помимо золота и урана, в рудах содержатся также платиновые металлы. Глубина разработки месторождения достигает в настоящее время 4000 м. Подобного типа золотых месторождений в СССР не обнаружено.

### *Минералы золота*

Всего известно более 20 достоверно установленных минералов золота, представленных самородным золотом, его интерметаллическими соединениями с Ag, Cu, Hg, Bi, теллуридами золота, золота и серебра, золота и меди, золота, свинца и меди, сульфидами и селенидами золота и серебра. Наибольшее число минеральных видов составляют теллуриды и интерметаллические соединения золота.

Главным и наиболее распространенным минералом золота является самородное золото. Оно служит основным источником добычи золота в рудных месторождениях. К числу минералов золота, часто встречающихся в различных типах золоторудных месторождений, принадлежат сплав золота с серебром — электрум и теллуриды золота: калаверит — $AuTe_2$, креннерит — $(Au, Ag)Te_2$, сильванит — $AuAgTe_4$, петцит — $(Ag, Au)_2Te$.

*Самородное золото.* Постоянно содержит в виде примеси серебро. Не считая разновидностей, концентрация серебра в самородном золоте ($c_{Ag}$) колеблется от долей процента до десятков процентов. Содержание Au в самородном золоте ($c_{Au}$), отнесенное к сумме содержаний золота и серебра $c_{Au}/(c_{Au}+c_{Ag})$, получило название пробы золота. Известны также медистое, палладистое и висмутистое золото. Сингония кубическая. Размер элементарной ячейки $a_0=4{,}078$ Å. Цвет самородного золота золотисто-желтый (у богатых серебром разновидностей бледно-желтый, при повышенном содержании меди появляется розоватый оттенок). Твердость 2,5—3*, плотность ($156\cdot10^2$—$183\cdot10^2$)** (для чистого золота $193\cdot10^2$). Хорошо ограненные кристаллы золота встречаются редко. Наблюдались октаэдрические, кубооктаэдрические и ромбододекаэдрические формы кристаллов. Большая часть добываемого золота представлена зернами неправильной формы, включенными в кварцевую или рудную массу. Крупные золотники — «видимое золото» — встречаются относительно редко, часто золото образует мельчайшие зерна, иногда трудно различимые даже в полированных шлифах под микроскопом. Следует отметить многообразие форм выделения самородного золота в рудных месторождениях [22]. Помимо кристаллов и их сростков, наблюдаются дендриты с разнообразными рисунками ветвей и стволов, иглы, изогнутые проволочки, пленки, чешуйки, жилки. Большой интерес представляют самородки — крупные обособления золота. Самородки встречаются чаще в россыпях, чем в коренных месторождениях, на которые приходится не более 10 % общего количества известных находок.

* Здесь и далее твердость по шкале Мооса.

** Здесь и далее плотность в кг/м$^3$.



Масса наиболее крупных уникальных самородков золота достигает десятков килограмм. На Урале в 1842 г. был найден самородок «Большой треугольник» массой 36 кг. Самые крупные самородки золота обнаружены в Австралии: «Плита Холтернана» — 93 кг, «Желанный незнакомец» — 70,9 кг и др.

*Электрум* — Au, Ag. Относится к изоморфному ряду Au—Ag, содержит 35—45 % Ag, сингония кубическая, цвет от светло-желтого до серебряно-белого, твердость 2—3, плотность $12\cdot10^3$—$15\cdot10^3$. Встречается значительно реже, чем самородное золото в ассоциации с сереброcодержащими сульфидами.

*Калаверит* — $AuTe_2$. Химический состав: Au — 43,6 %, Te — 56,4 %, сингония моноклинная $C2/m$, $a=0{,}719$, $b=0{,}441$, $c=0{,}508$ нм, $\beta=90°\pm30'$. Цвет от латунно-желтого до серебряно-белого, твердость 2,5—3, плотность ($91\cdot10^2$—$94\cdot10^2$). Встречается в виде кристаллов, зернистых агрегатов, единичных мелких зерен в ассоциации с самородным золотом, электрумом, а также другими теллуридами. На месторождениях Криппл-Крик (США) и Калгурли (Зап. Австралия) находится в ассоциации с креннеритом и сильванитом и является главным минералом золота.

*Креннерит* — $(Au, Ag)Te_2$. Химический состав: Au : Ag=2,7; при отношении 2,5 — Au 32,99 %, Ag 7,22 %, Te 59,79 %, сингония ромбическая $Pma2$, $a=1{,}654$, $b=0{,}882$, $c=0{,}446$ нм; цвет серебряно-белый, твердость 2,5, плотность 8620. В золото-серебряных месторождениях представлен агрегатами мелких зерен, иногда кристаллами в ассоциации с самородным золотом, теллуридами золота и серебра и сульфидами цветных металлов.

*Сильванит* — $Au_5AgTe_4$. Химический состав: Au 24,19 %, Ag 13,22 %, Te 62,59 % (при Au : Ag=1 : 1); сингония моноклинная $P2/c$, $a=0{,}896$, $b=0{,}449$, $c=1{,}462$ нм, $\beta=145°26'$; цвет в свежем изломе серебряно-белый, твердость 2, плотность 8070—8240. Образует разнообразные по форме, часто сдвойникованные кристаллы, дендритообразные выделения, зернистые агрегаты. Встречается совместно с другими теллуридами.

*Петцит* — $Ag_3AuTe_2$. Химический состав: Ag 42 %, Au 25,5 %, Te 32,5 %, сингония кубическая, $I4_132$, $a=1{,}038$ нм; цвет от свинцово-серого до стального-серого, твердость 2,5—3, плотность $91\cdot10^2$. В виде зернистых агрегатов встречается в золото-серебряных месторождениях в срастании с гесситом и другими теллуридами.

К числу редких и очень редких минералов золота относятся: амальгама золота — $Au_2Hg_3$, купроаурид — $AuCu_3$, аурикуприд — $Au_2Cu_3$, аргентокупроаурид — $Au_{2,9}Cu_{1,2}Ag$, мальдонит — $Au_2Bi$, ауростибит — $Au_2Sb_2$, ютенбогардтит — $Ag_3AuS_2$, фишессерит — $Ag_3AuSe_2$, мутманнит — $(Ag, Au)Te$, костовит — $CuAuTe_4$, монтбрейит — $Au_2Te_3$, нагиагит — $Pb_5Au(Te, Sb)_4S_{5-8}$, билибинскит — $Au_3Cu_2PbTe_2$, богдановит — $Au_5(Cu, Fe)_3(Te, Pb)_2$, бессмертновит — $Au_4Cu(Te, Pb)$.

## 1.2. Серебро

### *Основные типы месторождений*

В природе серебро представлено двумя главными типами серебряной минерализации: 1) месторождениями, в которых преобладающими являются никель, медь, молибден, свинец, цинк, золото и другие металлы, а серебро находится лишь в виде примеси, и 2) месторождениями собственно серебряных руд, где серебро выступает как один из главных промышленных металлов [30].

В отличие от золота основные мировые запасы серебра сосредоточены в рудах месторождений с рассеянной серебряной минерализацией, из которых серебро извлекается попутно с другими металлами. Наибо-

лее интенсивно этот тип серебряной минерализации проявлен в медно-никелевых, медно-молибденовых, колчеданных, свинцово-цинковых, золоторудных и других месторождениях.

В месторождениях сульфидных медно-никелевых руд главными рудными минералами являются сульфиды железа, никеля и меди, слагающие залежи, линзы и жилы сплошных руд и вкрапления в породах. Серебро присутствует в рудах как примесь, главным образом в медьсодержащих минералах и в виде собственных минералов, представленных самородным серебром, золотосеребряными сплавами и теллуридом серебра. Одним из типичных месторождений является Садбери в Канаде. Месторождения медно-никелевых руд известны в Советском Союзе, Австралии и других странах.

Медные молибденсодержащие прожилково-вкрапленные руды характеризуются сравнительно низкими содержаниями серебра, но в связи с большими размерами добычи руд представляют важнейший промышленный источник серебра. Основными носителями серебра в рудах являются халькопирит, пирит, борнит, сфалерит, галенит и собственные минералы серебра. Известные мировые месторождения этого типа находятся в США (Биндхэм, Бьютт, Эли и др.), в Советском Союзе они расположены в Армении (Каджаран), Казахстане (Коунрад, Бощекуль) и Средней Азии (Кальмакыр).

Колчеданные медно-свинцово-цинковые месторождения распространены в Советском Союзе (Урал, Рудный Алтай, Кавказ), Канаде, Австралии. В колчеданных рудах Урала серебряная минерализация связана в основном с наложенным медно-цинковым оруднением, развивающемся по более раннему серно-колчеданному. В алтайских месторождениях, помимо рассеяния серебра в сульфидах железа, меди, свинца и цинка, большое значение приобретают микровключения в этих сульфидах самородного серебра, его теллуридов и различных сульфосолей [20].

Одним из наиболее важных источников добычи серебра являются месторождения свинцово-цинковых руд, широко распространенные как за рубежом, так и во многих рудных поясах Советского Союза. Большой диапазон условий образования и различия в геологическом положении этих месторождений находят отражения в значительных колебаниях содержаний серебра в рудах. Общей особенностью форм нахождения серебра в рудах месторождений этого типа является максимальное содержание его рассеянной формы в галените, достигающее десятых долей процента, и появление различных собственных минералов серебра на поздних стадиях формирования руд.

С золоторудными месторождениями постоянно бывает связана рассеянная серебряная минерализация, различающаяся в зависимости от минерального состава руд как по содержанию серебра, так и по формам его нахождения. В золото-кварцевых рудах серебро концентрируется в основном в самородном золоте в виде сплавов типа электрума и микровключений теллуридов серебра, а также серебра и золота. В золото-сульфидных рудах наряду с электрумом и теллуридами обычно встречаются самородное серебро, аргентит и сульфосоли серебра.

Собственные месторождения серебра представлены четырьмя типами рудных формаций: серебряно-арсенидной, серебряно-свинцовой, серебряно-золотой и серебряно-оловянной [20]. Несмотря на очень высокие содержания серебра (от 500 г/т до 20—30 кг/т), в месторождениях этих формаций их доля в мировых запасах серебра не превышает 10 %.

В месторождениях серебряно-арсенидных руд самородное серебро и сульфосоли серебра и сурьмы, серебра и мышьяка сопровождаются арсенидами никеля и кобальта, минералами висмута, иногда урановой смолкой. Типичными представителями руд этого типа являются месторождения Кобальт, Большое Медвежье озеро (Канада), Иохимсталь (ЧССР), Шнееберг (ГДР). Близко к этому типу месторождение Конгсберг (Норвегия), где в кальцитовых жилах преобладающее самородное серебро встречалось в виде проволоковидных кристаллических сростков, пластинок, иногда крупных самородков, хранящихся во многих минералогических музеях мира.



Месторождения серебряно-свинцовой формации отличаются от других месторождений свинцово-цинковых руд резкой обогащенностью серебром и нахождением в рудах большого числа собственно серебряных минералов: сульфидов, сульфоантимонитов, сульфоарсенитов, теллуридов серебра. К числу других главных сопровождающих минералов относятся серебросодержащие галенит и блеклые руды, сфалерит, пирит. Представители месторождений этой формации в Советском Союзе встречаются в Средней Азии, Верхояно-Колымском регионе и Восточном Забайкалье. За рубежом они известны в Мексике (Эль-Потози, Дель-Оро), Перу (Хуанчака, Колквикирка), ГДР (Френберг) [20].

Характерной особенностью месторождений серебряно-золотых руд является их приуроченность к районам проявления молодого вулканизма и формирование в близповерхностных условиях. Минералы серебра в рудах этих месторождений постоянно сопровождаются минералами золота. Наиболее широко развиты в рудах: сульфид серебра — аргентит, сульфоантимониты серебра, самородное серебро, электрум, теллуриды золота и серебра. В Советском Союзе месторождения этого типа располагаются на северо-востоке (Охотско-Чукотский вулканический пояс). За рубежом они развиты в США (Тонопа, Комсток), Японии (Кономан, Титэси), Мексике (Пачука), СРР (Сасар), ЧССР (Кремница) [20].

Для месторождений серебряно-оловянной формации характерна ассоциация минералов серебра — сульфоантимонитов серебра и серебра и свинца, сульфостаннатов серебра с сульфосолями олова и касситеритом ($SnO_2$). Типичные месторождения этой формации находятся в Боливии (Потоси, Оруро, Чокайя) и Аргентине (Пиркитас).

### *Минералы серебра*

В природе известно свыше 80 минералов серебра, представленных самородным серебром и его интерметаллическими соединениями с Au, Cu, Hg, Sb, сульфидами, сульфосолями, теллуридами, селенидами, галогенидами серебра. Наибольшее число минеральных видов приходится на сульфосоли — сульфоантимониты, сульфоарсениты, сульфовисмутиты, сульфостаннаты серебра или его сочетания с медью, свинцом, ртутью, железом.

Следует отметить, что значительная, а во многих месторождениях основная масса серебра извлекается из галенита, блеклой руды, халькопирита, пирита и других сульфидов, в которых серебро является изоморфной примесью и возможно частично присутствует в виде мельчайших зерен серебряных минералов.

К главным минералам серебра, наиболее часто и в наибольших количествах встречающихся в рудах, принадлежат: серебро самородное, аргентит — $Ag_2S$, прустит — $Ag_3AsS_3$, пираргирит — $Ag_3SbS_3$, пирсеит — $(Ag, Cu)_{16}As_2S_{11}$, полибазит — $(Ag, Cu)_{16}Sb_2S_{11}$, гессит — $Ag_2Te$, кераргирит — AgCl.

*Самородное серебро.* Кроме химически чистого серебра, встречаются разновидности: кюстелит с изоморфной примесью золота до 10 % и выше, медистое серебро, сурьмянистое серебро и др. Сингония кубическая; размер элементарной ячейки $a_0=0{,}4078$ нм. Цвет в свежем изломе серебристо-белый, твердость 2,5, плотность ($10\cdot10^3$—$11\cdot10^3$). Правильно образованные кристаллы очень редки. Встречается иногда в виде дендритов, тонких неправильных пластин, листочков, волосовидных и проволочных форм. Наиболее распространены зерна неправильной формы,

2—688

большей частью очень мелкие, хотя известны и более крупные скопления — самородки, масса которых в отдельных месторождениях превышала 100 кг.

*Аргентит* — $Ag_2S$. Химический состав Ag 87,1 %, S 12,9 %. Сингония кубическая; размер элементарной ячейки $a_0=0{,}488$ нм. Известна также низкотемпературная ромбическая модификация $Ag_2S$ — акантит, образующая параморфозы по аргентиту. Цвет аргентита свинцово-серый до железо-черного, твердость 2—2,5, плотность $(72\cdot10^3—74\cdot10^3)$. Встречается в виде вкраплений, прожилок, примазок. Редко образует несовершенные кристаллы.

*Прустит* — $Ag_3AsS_2$ (65,4 % Ag, 15,2 % As, 19,4 % S) и *пираргирит* — $Ag_3SbS_2$ (59,8 % Ag) обладают во многом сходными физическими свойствами. Сингония тригональная, размеры элементарной ячейки соответственно: $a_0=1{,}077$, $c_0=0{,}867$ и $a_0=1{,}104$, $c_0=0{,}872$. Твердость 2—2,5, плотность $56\cdot10^2$ и $58\cdot10^2$. Цвет прустита ярко-красный, пираргирита темно-красный до железо-черного. Нередко встречаются в виде прекрасно образованных кристаллов, украшающих многие музеи мира.

*Пирсеит* — $(Ag, Cu)_{16}As_2S_{11}$ (78,4 % Ag) и *полибазит* — $(Ag, Cu)_{16}Sb_2S_{11}$ (75,5 % Ag) — мышьяк- и сурьмусодержащие сульфосоли серебра, моноклинные, таблитчатые. Цвет железо-черный, твердость 2—3, плотность 6150 и $63\cdot10^2$. В рудах образуют небольшие неправильной формы выделения, иногда кристаллы.

*Гессит* — $Ag_2Te$ (63,3 % Ag, 36,7 % Te). Существует в двух полиморфных модификациях: кубической и моноклинной. Цвет свинцово-серый, твердость 2,5—3, плотность 8350. Встречается в виде агрегатов небольших зерен в золото-серебряных жилах совместно с другими теллуридами золота и серебра, свинца, пиритом, галенитом, тетраэдритом и др.

*Кераргирит* — $AgCl$ (75,3 % Ag, 24,7 % Cl). Сингония кубическая, размер элементарной ячейки $a_0=0{,}554$ нм. Цвет или серый, или бесцветный, или с бурым (зеленоватым) оттенком. Твердость 1,5—2, плотность $55\cdot10^2$. Встречается в зонах окисления месторождений серебряно-свинцовых руд в виде корочек, кристаллических налетов, натечных роговидных или восковидных масс.

Большое число минералов серебра являются редкими. Они встречаются в рудах обычно в виде мельчайших выделений, обнаруживаемых лишь при наблюдении под микроскопом. Однако в отдельных месторождениях изредка встречаются более крупные скопления этих минералов. К числу редких минералов серебра относятся: мошелландсбергит — $Ag_2Hg_3$, парашахнерит — $Ag_3Hg_2$, шахнерит — $Ag_{1,1}Hg_{0,9}$, амальгама серебра — (Ag, Hg), дискразит — $Ag_3Sb$, ютенбогардтит — $Ag_3AuS_2$, штромейерит — $Ag_{1-x}CuS$, маккинстрит — $(Ag, Cu)_2S$, аргиродит — $Ag_8GeS_6$, канфильдит — $Ag_8SnS_6$, ксантоконит — $Ag_3AsS_3$, пиростильпнит — $Ag_3SbS_3$, миаргирит — $AgSbS_2$, стефанит — $Ag_5SbS_7$, арамайоит — $Ag(Sb, Bi)S_2$, матильдит — $AgBiS_2$, павонит — $AgBi_3S_5$, купропавонит — $Cu_{0,9}Ag_{0,5}Bi_{2,5}Pb_{0,6}S_5$, рамдорит — $Ag_2Pb_3Sb_5S_9$, фрейслебенит — $AgPbSbS_3$, диафорит — $Ag_3Pb_2Sb_3S_8$, андорит — $AgPbSb_3S_6$, физелиит — $Ag_2Pb_5Sb_3S_8$, штернбергит — $AgFe_2S_3$, аргентопентландит — $Ag(Fe, Ni)_8S_8$, окартит — $Ag_2FeSnS_4$, ялпаит — $Ag_3CuS_2$, балканит — $Cu_9Ag_5HgS_8$, фурутобеит — $(Cu, Ag)_6PbS_4$, кутинаит — $Cu_2AgS$, новакит — $(Cu, Ag)_4As_3$, антимонпирсеит — $(Ag, Cu)_{16}(Sb, As)_2S_{11}$, полиаргирит — $Ag_{24}Sb_2S_{15}$, смитит — $AgAsS_2$, трехманит — $AgAsS_2$, лафитит — $AgHgAsS_3$, самсонит — $Ag_4MnSb_2S_6$, аркубисит — $Ag_6CuBiS_4$, ширмерит — $Ag_4PbBi_4S_9$, густавит — $Pb_5Ag_3Bi_{11}S_{24}$, эскимоит — $Ag_7Pb_{10}Bi_{15}S_{36}$, викингит — $Ag_5Pb_8Bi_{13}S_{30}$, аурейит — $Ag_{12,5}Pb_{15}Bi_{20,5}S_{52}$, трежурит — $Ag_7Pb_6Bi_{15}S_{32}$, биллинглеит — $Ag_7(As, Sb)S_6$, ленгенбахит —



$(Ag, Cu)_2Pb_6As_4S_{13}$, овихиит — $Ag_2Pb_5Sb_6S_{15}$, накасеит — $Pb_4Ag_3CuSb_{12}S_{24}$, гутчинсонит — $Ag_2(Pb, Tl)As_{10}S_{17}$, валлисит — $(Cu, Ag)TlPbAs_2S_5$, бенжаминит — $(Ag, Cu)_3(Pb, Bi)_7S_{12}$, берриит — $(Cu, Ag)_3Pb_2Bi_5S_{11}$, лазорит — $(Cu, Ag)_2PbBiS_{13}$, нейит — $(Cu, Ag)_2Pb_7Bi_6S_{17}$, агвиларит — $Ag_2(Se, S)$, науманит — $Ag_2Se$, крукесит — $(Cu, Tl, Ag)_2Se$, богдановичит — $AgBiSe_2$, фишессерит — $Ag_3AuSe_2$, эвкайрит — $AgCuSe$, эмпрессит — $Ag_{5-x}Te_3$, петцит — $Ag_3AuSe_2$, мутманнит — (Ag, Au)Te, волынскит — $AgBiTe_2$, теларгпалит — $(Pd, Ag)_3Te$, эмболит — Ag(Cl, Br), бидоит — $Pb_2AgCl_3F(OH)$, бромирит — AgBr, йодобромит — Ag(Cl, Br, I), майерсит — $Ag_4CuI_5$, йодирит — AgI, аргентоярозит — $AgFe_3[SO_4]_2[OH]_6$, аурорит — $(Mn^{2+}, Ag, Ca)Mn_3^{4+}O_7\cdot3H_2O$.

## 1.3. Платиновые металлы

### *Основные типы месторождений*

Месторождения платиновых металлов относятся к следующим основным типам. 1. Эндогенные магматические месторождения, среди которых выделяют: а) самостоятельные платиновые месторождения (уральский тип) и б) комплексные сульфидные медно-никелевые. 2. Экзогенные россыпные месторождения.

К уральскому типу принадлежат месторождения платиновых металлов в ультраосновных породах (дунитах, реже перидотитах и пироксенитах). Платиновые минералы совместно с хромитом образуют небольшие жилообразные тела, гнезда, шлиры, вкрапленность. Реже минералы платины ассоциируются с титаномагнетитом или образуют вкрапленность среди дунита независимо от хромитовых скоплений. Минералы платиноидов в этих месторождениях представлены самородной платиной, иридистой платиной, осмиридом и иридосмином. Особенностью платиновой минерализации этого типа является преобладание тяжелых платиновых металлов: платины, иридия, осмия. Содержание палладия, родия и рутения зависит от содержания основных металлов.

В Советском Союзе, кроме месторождений платиноносного пояса Урала, ныне уже выработанных, к этому типу можно отнести и небольшие месторождения Алданского щита [18].

Месторождения платиновых металлов в Эфиопии, ЮАР, Зимбабве и других странах встречаются связанными с платиноносными дунитами.

Месторождения платиноносных сульфидных руд медно-никелевого типа характеризуются приуроченностью к крупным расслоенным интрузиям пород основного состава. Платиновое и медно-никелевое орудпение тесно связаны между собой. Сульфиды (пирротин, халькопирит, пентландит) и минералы платиновых металлов тяготеют к нижним дифференциатам интрузий, где они образуют вкрапленные выделения или жильные и лентообразные залежи. В отличие от руд уральского типа в медно-никелевых сульфидах платиноносных рудах значительно больше палладия (часто он преобладает над платиной), родий и рутений по содержанию превышают иридий и осмий; состав минералов платиновых металлов весьма разнообразен: кроме самородной платины и ее упорядоченных разностей, содержащих другие платиноиды и Fe, Cu, Ni, Co, широко распространены соединения платиновых металлов с Sn, Pb, Bi, As, Sb и Te [18]. В месторождениях этого типа платиновые металлы обычно извлекаются из руд попутно с медью, никелем и другими ценными компонентами.

Среди зарубежных платиноносных сульфидных медно-никелевых месторождений наиболее крупными являются некоторые месторождения Бушвельдского интрузивного комплекса (ЮАР) и Садбери (Онтарио, Канада).

Месторождения, связанные с Бушвельдским интрузивным комплексом, представляют собой пластообразную залежь, названную «горизонтом» или в честь открывшего ее геолога «рифом Меренского». Она протягивается на сотни километров и обладает высоким содержанием и огромными запасами платиновых металлов. В отличие от других месторождений этого типа «риф Меренского» представляет собой собственно платиновое месторождение: платина и палладий в нем основные, а не попутно добываемые компоненты руд.

Другой особенностью месторождений Бушвельда является преобладание платины над палладием. Наиболее широко распространены минералы платины — ферроплатина, брэггит, куперит, мончеит, сперрилит и др. В Бушвельдском интрузивном комплексе встречены также трубообразные и столбообразные тела крупнозернистых дунитов. Эти дунитовые «трубки» (Онфервахт, Дрикоп, Моихук и др.) содержат значительные количества платиновых металлов.

Месторождение Садбери (Канада), разрабатывающееся еще с 1883 г., до открытия платиновых месторождений в ЮАР, являлось основным производителем платины и палладия в мире. В медно-никелевых рудах, добываемых на многочисленных рудниках, содержания платины и палладия примерно одинаковы и значительно превышают содержания остальных платиноидов. Преобладающими минералами платиновых металлов в Садбери являются сперрилит и теллуриды платины и палладия (мончеит, майчнерит).

В Советском Союзе к месторождениям платиноносных медно-никелевых сульфидных руд относятся месторождения Норильского района [18]. В рудах палладий преобладает над платиной. Платиновые металлы распределяются в зависимости от минерального состава руд. В рудах, сложенных преимущественно сульфидом железа (пирротиновые руды), наряду с главными платиноидами — палладием и платиной — концентрируется большая часть родия, иридия, рутения и осмия. Эти платиноиды-спутники не образуют собственных минералов и рассеиваются в виде твердых растворов в главных рудообразующих сульфидах. Руды, в составе которых преобладают сульфиды меди и железа — минералы группы халькопирита, характеризуются повышенным содержанием платины и палладия и практически отсутствием платиноидов-спутников. Платина и палладий образуют в этих рудах многочисленные минералы, главные из которых: ферроплатина, атокит, рустенбургит, звягинцевит, паоловит, плюмбопалладинит, полярит, сперрилит, котульскит, куперит, высоцкит [19]. Платиновые металлы определены также в составе медно-никелевых сульфидных руд Печенгского и Мончегорского месторождений на Кольском полуострове [19].

*Экзогенные месторождения.* По условиям образования месторождения платиновых металлов и золота этого типа во многом сходны. Они часто встречаются совместно в золото-платиновых россыпях.

Платиноносные россыпи являются основным типом экзогенных месторождений платины. Известны на Урале (СССР), в Колумбии, на о. Тасмания, в Калифорнии и Орегоне (США) [19]. В основном отличия этих месторождений проявляются в минеральном составе россыпей и содержании в них платиновых металлов. Выделяются собственно платиновые россыпи и россыпи, обогащенные осмием и иридием. Основным минералом платиновых россыпей является ферроплатина, самородная платина и ее разновидности. В россыпях второго типа вместе с



ферроплатиной широкое распространение имеют минералы типа иридосмина и осмирида. Характерной чертой всех россыпных месторождений платиновых металлов является практически полное отсутствие в них палладия.

Месторождение древних метаморфизованных россыпей Витватерсранд (ЮАР) отличается от обычных россыпей не только высокими содержаниями иридия и осмия, но и является крупнейшим в мире по запасам золота и урана.

Месторождения в зоне выветривания при окислении на месте коренных платиноносных пород образуются довольно редко. Наиболее крупные находятся в Западной Эфиопии. Высокие концентрации платиновых металлов связаны с латеритным элювием окисленных платиноносных дунитов.

### *Минералы платиновых металлов*

Число известных минералов платиновых металлов за последние двадцать лет возросло практически в 8 раз и сейчас достигает 90 [23]. Среди минералов платиновых металлов можно выделить: 1) самородные платиноиды и природные сплавы на их основе; 2) интерметаллические соединения платиновых металлов с Sn, Pb, Bi, As, Sb и Te; 3) сульфиды, арсениды и сульфоарсениды платиноидов [19].

По числу минералов первое место занимает палладий, затем идет платина. Иридий, рутений и осмий самостоятельных минералов образуют очень мало. Что касается родия, в настоящее время известно только два минерала (родий самородный и холлингвортит). В основном Ru и Rh входят в виде изоморфной примеси в минералы Pt, Pd, Ir и Os.

Наиболее распространенными являются самородная платина — Pt (и ее разновидности) и изоферроплатина — $Pt_3Fe$, иридосмин — Os, Ir, сперрилит — $PtAs_2$, куперит — PtS, брэггит — (Pt, Pd, Ni)S, лаурит — $RuS_2$, атокит — $Pd_3Sn$ и рустенбургит — $Pt_3Sn$, паоловит — $Pd_2Sn$, станнопалладинит и другие минералы системы Pd—Sn—Cu, мончеит — $PtTe_2$, майчнерит — PdBiTe и некоторые другие.

*Самородная платина, ее разновидности и ферроплатина.* Содержание примесных компонентов (Fe, Ni, Co, Cu, Rh, Ir, Ru, Pd) в самородной платине составляет до 5 % (по массе). Разности с содержанием $>5$ % (по массе) железа — железистая платина, меди — медистая платина (ранее купроплатина), никеля — никелистая платина, палладия — палладистая платина, иридия — иридистая платина, родия — родистая платина. При содержании железа около 20—25 % (ат.) минерал называется изоферроплатиной ($Pt_3Fe$). Соединение с 50 % (ат.) Fe—PtFe — тетраферроплатина. Цвет всех минералов и разновидностей от серебряно-белого до стального-серого. Твердость около 4—4,5, ковкие; плотность колеблется от $15 \cdot 10^3$ до $21 \cdot 10^3$ (примеси, особенно группы железа, понижают плотность); кубическая сингония (за исключением тетрагональной тетраферроплатины). В ряду: самородная платина и ее разновидности — изоферроплатина ($Pt_3Fe$) — тетраферроплатина (PtFe) — наблюдается упорядочение атомов Fe в структуре, что приводит к превращению кубической гранецентрированной ячейки ($Fm3m$, $a_0=0,39237$ нм) самородной платины в кубическую примитивную ($Pm3m$) изоферроплатины и тетрагональную тетраферроплатины.

Богатые железом разновидности, особенно ферроплатина, сильно магнитны. Это свойство используется при извлечении их из руд методом магнитной сепарации.

Самородная платина и ферроплатина встречаются в россыпях в виде самородков комковатой неправильной формы. По величине они

обычно значительно уступают золотым самородкам, хотя известны и гиганты массой более 5 кг. Самый крупный из добытых в мире самородков платины весил 9635 г (Урал, россыпи).

В рудах магматических месторождений разновидности самородной платины образуют каймы в сложных срастаниях с другими минералами платиновых металлов и хорошо образованные кристаллы (пластинчатые и кубические) размером до сотни микрон.

*Иридосмин* [55—80 % (ат.) Os, 45—20 % (ат.) Ir] характерен для россыпных месторождений. Часто образует включения в железистой платине. Самостоятельные образования — таблитчатые кристаллы гексагонального или тригонального облика. Цвет серовато-желтоватый, спайность по (0001) совершенная, твердость 6—7, плотность около $2 \cdot 10^3$. Может содержать Pt, Rh, Ru, Pd, Cu, Fe. В отраженном свете белый, слегка желтоватый; анизотропен (цветные эффекты в оранжево-красных и синевато-голубых тонах). Двуотражение заметно на воздухе (голубовато-серые и желтовато-белые тона). Гексагональный, $a_0=0{,}27361$, $c_0=0{,}43417$ нм (для $Os_{65}Ir_{35}$).

*Сперрилит* — минерал, обнаруженный в месторождениях платиновых металлов практически всех типов. В составе, кроме Pt (56,53 %) и As (43,42 %), могут присутствовать Rh, Sn, Fe, Sb, Cu. Образует ромбические и октаэдрические кристаллы размером иногда до 1,5—2 см. В шлифах серебристо-серый. Под микроскопом белый со слабым голубоватым оттенком. Изотропный, твердость 8, кубическая сингония; структура типа пирита, $a_0=0{,}594$ нм.

*Куперит* (85,89 % Pt, 14,11 % S). Иногда содержит палладий (единицы %), следы никеля, рутения, иридия. Твердость 4,5, спайкость проявляется по (101), плотность $95 \cdot 10^2$. В отраженном свете серовато-коричневый, анизотропный (цветные эффекты от коричнево-желтого до серого тонов); тетрагональная сингония; $a_0=0{,}348$, $c_0=0{,}6113$ нм, $c/a=1{,}758$.

*Брэггит* (58,2 % Pt; 18,1 % Pd; 4,7 % Ni; 19,0 % S) был открыт при рентгенометрическом анализе продуктов переработки руд Бушвельдского интрузивного комплекса. Всегда содержит, помимо основных компонентов (Pt, Pd и S), до 5 % Ni. В полированных шлифах коричневато-серый, двуотражение слабое, анизотропен, твердость примерно 5, тетрагональный; $a_0=0{,}6383$, $c_0=0{,}06593$ нм, $c/a=1{,}033$. Структура сходна со структурой синтетического PdS.

*Лаурит* (61,33 % Ru, 38,67 % S) характерен для платино-золотых россыпей о. Борнео. Иногда содержит Os, Ir. Образует кристаллы октаэдрического, кубического и додекаэдрического вида. Твердость 7,5—8,0, плотность $7 \cdot 10^3$. В полированных шлифах серовато-белый (с голубоватым оттенком); изотропен; кубический; структура типа пирита; $a_0=0{,}5601$ нм.

*Атокит и рустенбургит* — минералы, характерные для медно-никелевых месторождений. Разности, отвечающие чистым $Pd_3Sn$ (атокит) и $Pt_3Sn$ (рустенбургит), в природе встречаются крайне редко. Обычными являются платинистый атокит — $(Pd, Pt)_3Sn$ и палладистый рустенбургит — $(Pt, Pd)_3Sn$, содержащие также до 6 % Pb, никель, медь, мышьяк, сурьму и т. д. (доли %). Минералы образуют ряд твердых растворов $Pd_3Sn$—$Pt_3Sn$, тесно смыкающийся со звягинцевитом ($Pd_3Pb$). Свойства всех разновидностей очень сходны. Иногда образуют кристаллики округлой формы размером до 150—200 мкм, чаще участвуют в срастаниях, содержащих и другие минералы платиновых металлов. Цвет отдельных зерен розовато-серебристый, под микроскопом белый; кристаллы изотропные; отражение высокое; ковкие; кубические. Структура типа меди, но с частично упорядоченным расположением атомов в кубической ячейке. Пространственная группа *Pm3m*, $a_0=0{,}401$ нм (для чистых $Pd_3Sn$ и $Pt_3Sn$; примеси понижают $a_0$).



*Паоловит* (63,8 % Pd; 36,2 % Sn) — один из характерных минералов платиновых металлов медно-никелевых сульфидных руд. Образует выделения неправильной формы в срастании с соболевскитом (PdBi), сперрилитом и др. Иногда можно наблюдать кристаллы тригонального вида. В качестве примесей отмечаются Pt, Pb и Bi (десятые доли %). Твердость примерно 6; ковкий; в отраженном свете сиреневато-розовый. Двуотражение отчетливое (от темного сиреневато-розового до бледно-розового). Анизотропия сильная с яркими цветными эффектами в оранжево-красных и темно-синих тонах. Ромбический; структура типа $\delta = Ni_2Si$, $a_0=0{,}811$; $b_0=0{,}5662$; $c_0=0{,}4324$ нм.

Станнопалладинит и другие минералы системы Pd—Sn—Cu — группа минералов платиновых металлов, представители которой обнаружены только в Норильских месторождениях. Содержат переменные количества меди [от 6 до 16 % (по массе)]. Часто в составе определяют платину.

Эти минералы встречаются в богатых медью сплошных рудах, отличительным их признаком является розоватый цвет и неправильная форма выделений. Часто наблюдаются срастания с другими минералами платиновых металлов. Очень ковкие; твердость 3,5—4. Выделяются следующие природные фазы: $Pd_2SnCu$ (кабриит), $Pd_5Sn_4Cu_3$ (таймырит?), $Pd_5Sn_2Cu_1$ (станнопалладинит?). Твердость их в пределах 4,5—5,5. Под микроскопом розовые разных оттенков; анизотропные.

В основе структуры всех этих минералов лежит кубическая структура типа $Cu_3Au$. Упорядоченное распределение атомов Pd и Cu вызывает понижение симметрии структуры до тетрагональной и ромбической.

*Мончеит* (43,33 % Pt и 56,67 % Te), кроме основных компонентов (Pt и Te), содержит Pd, Bi, Ni, Sb. Встречается в виде мельчайших зерен среди сульфидов. Чаще всего образует срастания с майчнеритом и котульскитом. Твердость 3,5; в отраженном свете белый; даже в воздухе заметно двуотражение. Сильно анизотропный (цветные эффекты от желто-коричневого до темно-коричневого); гексагональный; $a_0=0{,}4049$, $c_0=0{,}5288$ нм, $c/a=1{,}281$. Структура типа $CdI_2$.

*Майчнерит* (24,0 % Pd, 28,8 % Te, 47,2 % Bi) образует срастание с другими висмуто-теллуридами палладия и платины. Твердость примерно 5,5; плотность $104 \cdot 10^2$. Под микроскопом серовато-белый. Изотропный; кубический; структура типа NiSbBi (упорядоченный $FeS_2$ — пирит), отдельные разности с отношением $Te:Bi>1$ имеют неупорядоченную структуру типа пирита; $a_0=0{,}665$ нм.

Большинство отдельных минералов платиновых металлов встречается крайне редко. Многие из них известны лишь в единичных находках.

Можно представить эти известные (и достоверные) в настоящее время минералы в виде следующего перечня: 1) минералы платины: тулаинит — $Pt_2FeCu$; нигглиит — PtSn; геверсит — $PtSb_2$; инсизваит — $PtBi_2$; штумпфлиит — PtSb; хонгшиит — PtCuAs; йиксунит — PtIn; платарсит — PtAsS; генкинит — $(Pt, Pd)_4Sb_3$; масловит — PtTeBi; 2) минералы палладия: палладий самородный; потарит — PdHg; темагамит — $Pd_3HgTe_3$; арсенопалладинит — $Pd_8(As, Sb)_3$; атенеит — $(Pd, Hg)_3As$; боровскит — $Pd_3SbTe_4$; фрудит — $PdBi_2$; гуанглинит — $Pd_3As$; котульскит — PdTe; соболевскит — PdBi; меренкскит — $PdTe_2$; остербошит — $(Pd, Cu)_7Se_5$; кейтконит — $Pd_{5+x}Te_{2-x}$; палладоарсенид — $Pd_2As$; плюмбопалладинит — $Pd_3Pb_2$; полярит — Pd(Pb, Bi)—Pd(Bi, Pb); стибиопалладинит — $Pd_{5+x}Sb_{2-x}$; стиллуотерит — $Pd_8As_3$; садберит — PdSb; теларгпалит — $(Pd, Ag)_{4+x}Te$; теллуропалладинит — $Pd_9Te_4$; тестибиопалладит — PdSbTe; винсентит — $(Pd, Pt)_3(As, Sb, Te)$; мертиит — (Pd,

$Cu)_5(Sb, As)_2$; изомертилит — $(Pd, Cu)_{11}(Sb, As)_4$; высоцкит — $(Pd, Ni, Pt)S$; звягинцевит — $Pd_3Pb$; маякит — $PdNiAs$; урванцевит — $Pd(Bi, Pb)_2$; 3) минералы родия: родий самородный; холлингвортит — $RhAsS$; 4) минералы иридия; иридий самородный и разновидности; осмирид — $Ir, Os$; иридоарсенид — $IrAs_2$; ирарсит — $IrAsS$; 5) минералы рутения: рутений самородный и разновидности; рутенарсенид — $RuAs$; 6) минералы осмия: осмий самородный и разновидности; осарсит — $OsAsS$; эрилкманит — $OsS_2$; омейит — $OsAs_2$.

# 2 ПОЛУЧЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ПРОИЗВОДСТВО ПОЛУФАБРИКАТОВ ИЗ НИХ

## 2.1. Получение золота

Основными факторами, определяющими схему переработки золотосодержащих руд, являются:

1. Минеральный состав и физические характеристики руд, в частности их крупность, твердость и абразивность;
2. Состояние золота в рудах (крупность частиц, ассоциации с другими минералами, характеристики поверхности золотин).

Одна из комбинированных технологических схем приведена на рис. 2.1 [25].

За последнее десятилетие в СССР получила широкое развитие гидрометаллургия на основе сорбционных и экстракционных процессов. Использование этих процессов и особенно сорбции из пульп открыло доступ к весьма бедным источникам сырья и обеспечило наиболее эффективную комплексную переработку руд и концентратов.

Впервые в мировой практике процесс сорбции золота из рудных пульп был осуществлен в СССР в 1969 г. В настоящее время процесс успешно используется на ряде предприятий, перерабатывающих различные типы бедных золотосодержащих руд [26]. При использовании процесса сорбционного выщелачивания или сорбции из пульп весьма эффективно решается задача комплексного использования минерального сырья, попутно извлекаются серебро, металлы платиновой группы, вольфрам и др.

Золотосодержащие руды весьма различны по химическому и минералогическому составам, вследствие чего их переработка осуществляется по различным технологическим схемам, включающим там, где это целесообразно, операции гравитационного и флотационного обогащения.

При разработке сорбционной технологии извлечения золота следует выделять три основных типа технологических схем переработки золотосодержащих руд.

1. Сорбционное извлечение золота, осуществляемое из всей массы руды при наличии в ней мелкодисперсного золота, не извлекаемого гравитационным обогащением (рис. 2.2).

2. Сорбционное извлечение золота, осуществляемое из хвостов гравитационного обогащения руды при наличии в ней свободного золота (рис. 2.3). Следует отметить, что первичные гравиоконцентраты во мно-



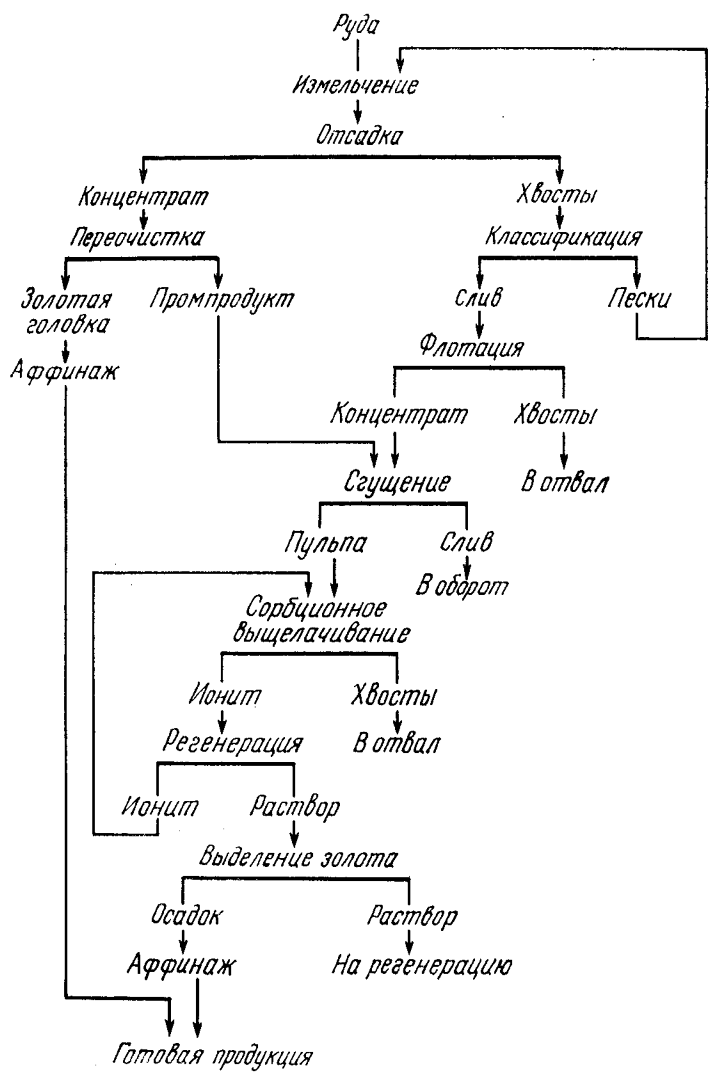



Рис. 2.1. Флотационно-сорбционное извлечение золота из руд, содержащих сульфидные минералы

гих случаях удается довести путем переочистки на концентрационных столах до золотой головки, содержащей 20—40 % золота.

3. Сорбционное извлечение золота, осуществляемое из флотоконцентратов в случаях, когда химический и минералогический составы руд позволяют проводить флотационное обогащение с получением отвальных по золоту хвостов флотации. Если вещественно-минералогический

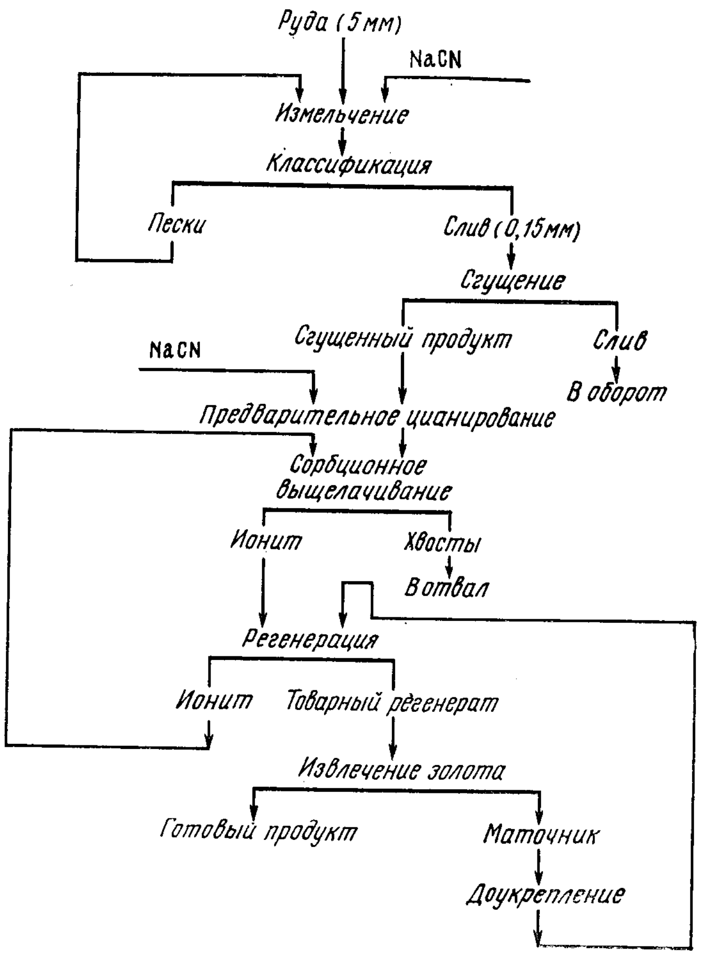



Рис. 2.2. Сорбционное извлечение золота из руд глинистого типа

состав руд определяет необходимость флотационного обогащения и при этом не обеспечивается получение отвальных хвостов флотации, сорбционное извлечение золота осуществляется по раздельной или совмещенной схемам как из флотоконцентратов, так и хвостов флотации. Золотосодержащие сульфидные минералы подвергают окислительному обжигу или автоклавному окислению.

В последние годы повышенное внимание уделяется методам подземного выщелачивания бедных золотосодержащих руд, а также разработке безотжиговой схемы извлечения золота из упорных мышьяксодержащих руд и концентратов с применением бактериального выщелачивания.



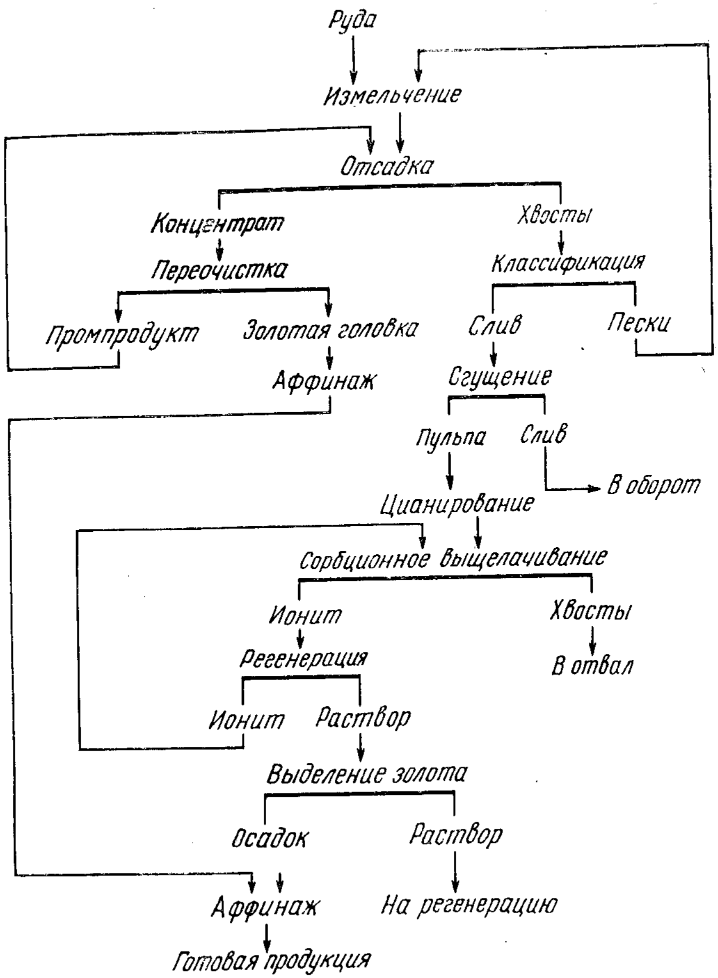



Рис. 2.3. Сорбционное извлечение золота из руд, содержащих свободное золото

## 2.2. Получение серебра

Из серебряных руд добывается лишь 20 % всего серебра, остальная же часть извлекается при комплексной переработке руд цветных металлов: свинцово-цинковых, медных, золотых, оловянистых и др. [27].

Руды, серебро в которых составляет основную, а в ряде случаев и единственную ценность перерабатываемого сырья, относят к категории серебряных.

Наиболее употребляемые схемы переработки серебряных руд приведены на рис. 2.4 [27].

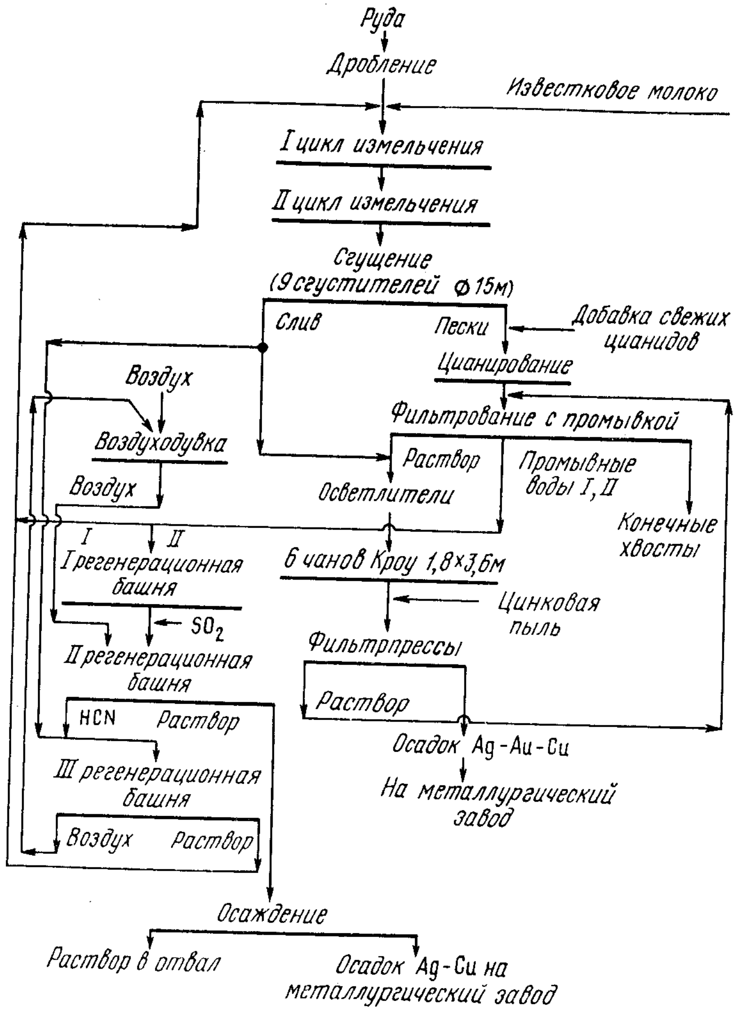



Рис. 2.4. Схема переработки руды на цианистом заводе «Лорето»

## 2.3. Получение платиновых металлов

Основными источниками получения металлов платиновой группы являются отходы медно-никелевого производства, полученные в результате переработки сульфидных полиметаллических руд [24].

Химический передел богатых платиновыми металлами шламов на аффинажных заводах первичного и вторичного сырья за некоторыми отклонениями проводится по схемам, аналогичным представленным на рис. 2.5 [28].



Национальным институтом металлургии (ЮАР) разработана новая технология аффинажа металлов платиновой группы: иридия, родия, рутения [29]. Технология основана на образовании сплава платиноидов с аммонием, который облегчает перевод их в раствор для последующего разделения. В результате сокращения числа операций время переработки снижается с 4—6 мес. до 20 сут. Чистота получаемых металлов выросла до 99—95 %, а их извлечение повысилось до 97—98 %.

## 2.4. Производство полуфабрикатов из благородных металлов и сплавов

За последние 20—25 лет в связи с развитием электротехники, электроники, радиотехники, химии и других отраслей промышленности резко возросло потребление изделий из благородных металлов.

Актуальнее стали вопросы разработки технологических процессов, новых материалов, экономии и рационального использования благородных металлов, повышения качества изделий из них [29].

### 2.4.1. Плавка и литье

Благородные металлы обладают довольно широким диапазоном относительно высоких температур плавления от 960,5 до 3050 °С, плотностей от 10500 до 22650 кг/м$^3$, большой растворимостью водорода, кислорода и другими специфическими свойствами, от которых зависит выбор тех или иных методов плавки и литья. Плавка и литье золота, серебра известны с древнейших времен и в основном не представляют трудностей. На практике используется большое количество различных видов плавки и литья платиновых металлов и сплавов, а вследствие небольшой массы получаемого слитка (от нескольких грамм до нескольких десятков килограмм) технологию плавки и литья платиновых металлов можно отнести к области микрометаллургии.

В первой половине прошлого века изделия из платины изготавливали методом порошковой металлургии, разработанным впервые в России. Следующим этапом в металлургии платины явилась плавка платины водородно-кислородным пламенем в печи, сделанной из блоков обожженного известняка. С изобретением высокочастотной индукционной печи типа АЯКС фирма «Джонсон Маттей и К°» (Англия, 1920 г.) впервые использовала ее для плавки платины. Тигель для печи готовился из размолотого очищенного песка циркона; в одном тигле производилось до 50 плавок платины массой около 3 кг.

В настоящее время в промышленности используется более десяти различных видов плавки (табл. 2.1) и литья (табл. 2.2) благородных металлов и их сплавов, но наиболее распространенным является индукционный метод плавки. Масса плавки платины достигла 25—30 кг и более, стойкость отдельных тиглей доходит до 150—200 плавок, при плавке в вакууме стойкость тиглей резко снижается до 40—50 плавок.

Вместе с тем перспективными для плавки платиновых металлов и сплавов являются современные высокоэффективные новые методы плавки: плазменно-дуговая, электронно-лучевая, левитационная, в которых отсутствует огнеупорный плавильный тигель и связанные с ним проблемы неметаллических засоров, включений, загрязнения расплава платины металлами, восстановленными из огнеупорных окислов.

*Вакуумно-индукционная плавка*

Как отмечалось выше, плавка платиновых металлов и сплавов на их основе производится в основном в индукционных высокочастотных пе-

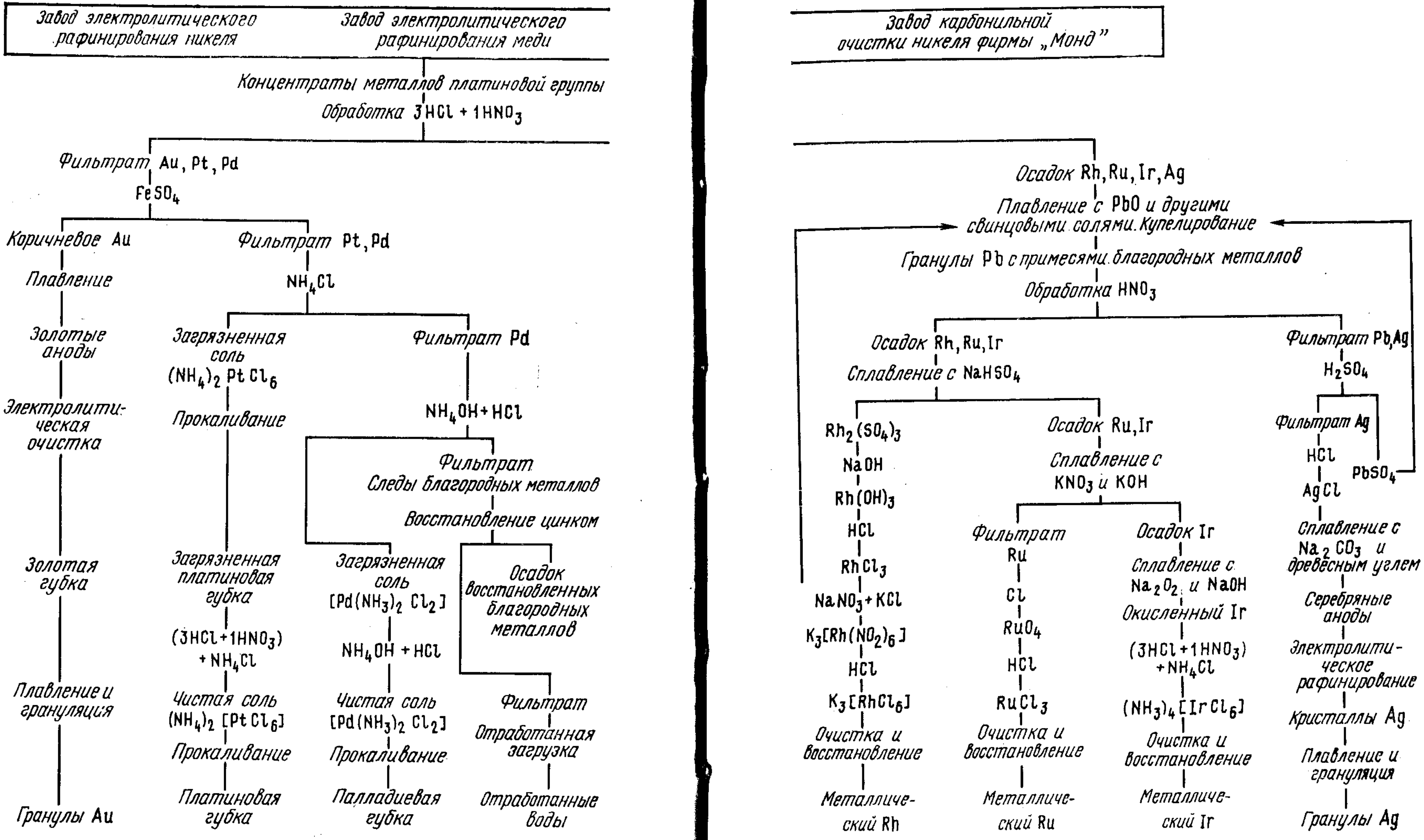



Рис. 2.5. Технологическая схема извлечения и разделения металлов платиновой группы на Садберийских рудниках в Канаде

чах, обеспечивающих высокую производительность, стабильный химический состав, возможность создания простой системы защитной среды или вакуумирования.

Для плавки платиновых металлов вакуум 13,3—106,4 Па является оптимальным и достаточным для получения плотных слитков. Более глубокий вакуум ($1{,}3\cdot10^{-1}$—$1{,}3\cdot10^{-3}$ Па) необходим для плавки сплавов, в состав которых входят легко окисляющиеся элементы, например вольфрам, рений, молибден, хром, цирконий и др. Увеличение глубины вакуума и соответственно времени плавки приводит к повышению потерь благородных металлов, а также ускорению разрушения тигля, что ведет к интенсивному загрязнению расплава примесями и неметаллическими включениями.



Существенное влияние на качество выплавляемого металла наряду с защитной средой или вакуумом оказывает материал огнеупорных тиглей; для их изготовления используют оксиды магния, алюминия, бериллия, кремния, иттрия, циркония, кальция и тория, а также других металлов.

*ТАБЛИЦА 2.1*

СОВРЕМЕННЫЕ ВИДЫ ПЛАВКИ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ СПЛАВОВ [30, 31]

| Вид плавки | Тигель | Защитная среда | Выплавляемые металлы, сплавы |
|---|---|---|---|
| Вакуумно-индукционная (высокочастотная) | Оксидный (магнезит, корунд, двуоксид циркония) | Вакуум 13,3—13,3·$10^{-2}$ Па или водород (аргон + водород) | Pt, Pd и их сплавы<br>Pd и его сплавы |
| Электроиндукционная (низкочастотная) | Графитовый, графито-шамотный | Уголь березовый, природный газ | Ag, Au и их сплавы<br>Ag—Pt (до 12 % Pt)<br>Ag—Pd (до 20 % Pd)<br>Ag — припой |
| Плазменная | Кристаллизатор медный, водоохлаждаемый | Аргон | Все чистые металлы Pt, их сплавы |
| Вакуумно-дуговая (с нерасходуемым или расходуемым электродом) | То же | Вакуум или гелий | Pt, Pd и их сплавы с неблагородными металлами |
| Индукционная бестигельная (левитационная) | Магнитное поле | Вакуум до 1,3·$10^{-3}$ Па или гелий | Тугоплавкие платиновые металлы и их сплавы с W, Mo, Re, Ta и с металлоидами |
| Электронно-лучевая (зонная, бестигельная или в кристаллизаторе) | — | Вакуум до 1,3·$10^{-4}$ Па | Все платиновые металлы и их сплавы, сплавы тугоплавких металлов |

*ТАБЛИЦА 2.2*

СОВРЕМЕННЫЕ ВИДЫ ЛИТЬЯ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ СПЛАВОВ [30, 31]

| Вид литья | Масса слитка, кг | Металлы и сплавы для литья |
|---|---|---|
| В наполняемые изложницы (стальные, чугунные или медные, водоохлаждаемые) | <30 | Pt, Pd и их сплавы |
| Непрерывное (в медный кристаллизатор или в электромагнитном поле) | <200 | Серебро и его сплавы |





| Вид литья | Масса слитка, кг | Металлы и сплавы для литья |
|---|---|---|
| Вакуумное всасывание (в медную водоохлаждаемую изложницу, в кварцевые трубки) | <10 | Сплавы Pt с Co, Ag, Cu |
| Центробежное (в металлические изложницы, в оболочковые формы) | <5 | Сплавы для ювелирной техники |
| Под давлением | <1 | Сплавы для ювелирной техники с Pd, Ag, Au и легкоплавкими элементами |
| Кристаллизация по методу Чохральского | <5 | Сплавы Pd с тугоплавкими элементами |
| Кристаллизация по методу Бриджмена | <1 | Pd и его сплавы |
| Литье по методу Улитовского | <0,001 | Ag—Au, Pt, Rh |
| Грануляция в жидкости | <0,0001 | Тугоплавкие сплавы с Os, Pt, Rh |
| Литье в быстровращающиеся валки, диски | <0,05 | Сплавы — металлические стекла |

Качество тиглей из высокоогнеупорных оксидов зависит прежде всего от чистоты применяемых оксидов, качества их предварительной обработки (грануляция, фракционный состав и т. п.). В состав огнеупорной массы вводят добавки для улучшения спекания, получения более плотного изделия, повышения термостойкости, для уменьшения смачиваемости расплавами, предупреждения разложения в вакууме, уменьшения скорости испарения, устранения значительных усадочных явлений в процессе обжига тиглей.

Наиболее подходящим материалом, удовлетворяющим большинству требований является оксид магния (электроплавленый периклаз) максимальной чистоты с добавками оксидов иттрия или кальция.

*Электронно-лучевая плавка (ЭЛП)*

ЭЛП является единственным высокоэффективным методом получения тугоплавких платиновых металлов высокой чистоты. Она сопровождается снижением содержания газов, неметаллических включений и примесей с высокой упругостью пара; после этой плавки наиболее высоки пластические свойства металлов.

К настоящему времени разработаны методы выращивания монокристаллов всех металлов платиновой группы вплоть до осмия, а также некоторых двойных сплавов. Чистота монокристаллов в значительной мере зависит от чистоты исходного материала. Оценку чистоты монокристаллов, кроме масс-спектрального анализа, косвенно производят по изменению величины остаточного сопротивления. Многократным зонным рафинированием получены монокристаллы с величиной остаточного сопротивления: Ru — 2500, Os — 2400, Rh — 2400 [31].

Монокристаллы ЭЛП более пластичны по сравнению с поликристаллами; так, пластичность иридия возрастает от нескольких процентов до 70—100 %. На установках электронно-лучевой зонной плавки возможно выращивание монокристаллов платиновых металлов диамет-

ром до 40 мм. Такие монокристаллы могут быть использованы для дальнейшей обработки (получения листа, проволоки).

### 2.4.2. Обработка давлением

Из восьми благородных металлов золото, серебро, платина и палладий являются наиболее пластичными металлами, обработка которых в холодном или горячем состоянии не вызывает особых затруднений. Из остальных платиновых металлов осмий и рутений наименее пластичны. Пластичность платиновых металлов в большой степени зависит от концентрации примесей в металлах, особенно это относится к рутению, иридию, родию.

*Рутений* [31]. Поликристаллический рутений — практически недеформируемый металл, с трудом поддающийся пластическому деформированию при температуре выше 1500 °С. При холодной обработке спеченного рутения допустимая величина обжатия за проход между отжигами не превышает 10 %, а максимальное суммарное обжатие — 50 %. Зоннорафинированный монокристаллический рутений пластичен уже при комнатной температуре (выдерживает изгиб более чем на 90°).

*Родий* [31]. В холодном состоянии родий с трудом поддается пластическому деформированию, его можно ковать при температуре 1200—1500 °С и протягивать в проволоку диаметром до 0,5 мм при температуре 800—1000 °С, родий в виде листа толщиной 0,7—1 мм прокатывают в горячем состоянии при температуре 1000—1200 °С. После горячей обработки родий становится достаточно пластичным для холодной прокатки или волочения с промежуточными отжигами. Монокристаллы родия, полученные электронно-лучевой зонной плавкой, можно деформировать в холодном состоянии с общим обжатием на 90 % без промежуточных отжигов.

*Палладий* [31]. Палладий легко поддается ковке, штамповке, прокатке в тончайшие листы, волочению в тонкую проволоку, он отлично полируется и сваривается. При холодной деформации палладий значительно упрочняется; так, при деформации на 50 % временное сопротивление разрыву и твердость возрастают в 2—2,5 раза.

*Осмий* [31]. Осмий практически не деформируется; имеются сведения, что горячая обработка давлением осмия при использовании оболочки из молибдена не дала положительных результатов.

*Иридий* [31]. При комнатной температуре иридий с трудом поддается пластической обработке, при температуре 1500—2000 °С его можно ковать, прокатывать в лист, при температуре около 1000 °С из иридия можно изготовить проволоку диаметром до 0,5 мм. Дальнейшая прокатка и волочение выполняются при комнатной температуре с многократными промежуточными отжигами. Зоннорафинированные монокристаллы иридия пластичны при комнатной температуре, выдерживают обжатия до 25 % и более.

*Платина* [31]. Платина — самый пластичный металл платиновой группы, легко поддается всем видам обработки металлов давлением как в горячем, так и в холодном состоянии. Платина может быть прокатана в фольгу 2—1 мкм, протянута в проволоку диаметром 1—2 мкм. Платина с трудом поддается полировке обычными механическими методами, при обработке резанием наблюдается значительный износ режущего инструмента.

### 2.4.3. Прокатка листов, полос, ленты, фольги

Прокатка большинства благородных металлов и сплавов не вызывает особых затруднений и мало чем отличается от прокатки цветных металлов; для них не требуется каких-либо особых технологических операций. За исключением немногих металлов и сплавов, прокатка производится в холодном состоянии на двух- или четырехвалковых прокатных станах с промежуточными отжигами после деформации в среднем на 75—85 % [29].

Кроме обычной технологии прокатки фольги на многовалковых прокатных станах, при производстве небольших объемов фольги применяют пакетную прокатку. Таким способом можно изготовить фольгу из пластичных металлов толщиной до 1 мкм, а из родия и иридия — до 3—5 мкм. Особенность изготовления фольги пакетом заключается в том, что фольга толщиной до 25—50 мкм прокатывается в 4—8 слоев, а более тонкая фольга прокатывается в специальных металлических прокладках — «рубашке» [29].

Изготовление тончайшей фольги (до 1 мкм) — технологически сложный процесс, хотя внешне он выглядит просто: карточки заготовок прокатываемых металлов перекладываются листами парафинированной бумаги, и пакет прокатывается на стане. Бумага обеспечивает смазку заготовок, облегчает их деформацию и в то же время препятствует слипанию листов фольги между собой. При прокатке тончайшей фольги пакетом подбираются режимы прокатки: толщина пакета, дробная и общая деформация до замены пакета или до термообработки и т. д. [29].

Из благородных металлов и сплавов (золото, платина, сплавы платина — серебро, платина — никель и др.) изготавливают плющеную ленту прокаткой проволоки в валках. По толщине плющеная лента подразделяется на несколько групп от ультратонкой (0,5—3 мкм) до толстой (более 0,5 мм).

Для плющения применяют специальные плющильные станы или обычные двухвалковые прокатные станы. При производстве тончайших лент для плющения высокопрочной проволоки (твердостью 4000—6000 МПа и временным сопротивлением до 2000—2500 МПа) применяют малогабаритные многовалковые прокатные станы с твердосплавными рабочими валками диаметром 6—10 мм. При плющении на валках определенного диаметра определенного металла на заданные размеры плющеной ленты для определения исходного диаметра проволоки, а также единичного и суммарного обжатия обычно используют номограммы, построенные опытно-расчетным путем [29].

Для получения листов из малопластичных окисляемых металлов — родия, рутения или иридия — эффективным является прокатка металлов в вакууме в горячем состоянии. Так, при деформировании клиновидных образцов рутения (выплавленных в вакуумно-дуговой печи при температурах 1100, 1200, 1300 °С в вакууме $1{,}3 \cdot 10^{-2}$ Па) с обжатиями от 10 до 50 % разрушения не наблюдалось. При прокатке таких же образцов на воздухе при обжатиях выше 30 % происходило их разрушение. При 1400 °С рутений хорошо деформировался в вакууме за шесть проходов с суммарным обжатием 78 %.

Горячая прокатка в вакууме является малопроизводительным процессом, поэтому проблему повышения пластичности тугоплавких платиновых металлов, по-видимому, следует решать за счет повышения их чистоты, получения монокристаллической структуры и холодной или теплой деформации их на воздухе с последующим отжигом в вакууме.

*Производство сусального золота* [32]

Сусальным золотом называют фольгу из золота и его сплавов толщиной 0,1—1 мкм, получаемую ковкой главным образом вручную. Сущность процесса изготовления сусального золота заключается в том, что карточки фольги, разделенные друг от друга прокладками, собирают в пакет, пакет закладывают в кожаную обойму, по обойме наносят удары молотком, в результате происходит утонение (вытяжка) карточек. Масса бойка молотка составляет 2—8 кг, наковальни (гранитной или мра-

морной) — 0,5 кг. Прокладки обычно изготовляют из оболочки слепой кишки, которые специально обрабатываются для придания им целостности и эластичности при нанесении по ним ударов; прокладки не должны прилипать к вытягиваемому золоту. Пока не найдено полноценных заменителей натуральных прокладок, особенно при последних операциях ковки. Схема операций производства сусального золота приведена ниже:

| Операция | Размер фольги после операции, мм |
|---|---|
| 1. *Подготовка первого пакета* . . . . . . . Укладка карточек фольги 150—160 шт. в пакет с органическими прокладками, вкладывание пакета в кожаную обойму | $0{,}03\times25\times25$ |
| 2. *Первая ковка* . . . . . . . . . . . . . Ковка металлическим сферическим молотком массой 8 кг. Скорость 50—60 ударов/мин, общее количество ударов 1200, время ковки (с контролем хода вытяжки) 15—20 мин | $0{,}002\times120\times120$ |
| 3. *Разборка первого и подготовка второго пакета* Листы прокладывают папиросной бумагой по 10—12 шт., разрезают на 4 квадрата, из которых собирают пакет с тонкими органическими прокладками. Пакет разделяют двумя кожаными прокладками (дубль-пакет) и закладывают в кожаную обойму. В пакете 600—640 шт. карточек | $0{,}002\times60\times60$ |
| 4. *Вторая ковка* . . . . . . . . . . . . . Ковка молотком массой 4—5 кг. Для равномерности вытяжки слоев пакеты перекладывают между собой. Общее число ударов 2700. Время ковки (с охлаждением и контролем хода вытяжки) 1 ч | $0{,}0005\times120\times120$ |
| 5. *Разборка второго и подготовка третьего пакета* Листы укладывают в бумажную тетрадь и нагревают на прессе до 60—80 °С в течение 1—2 ч до прекращения прилипания золота к бумаге. Листы укладывают по 10—12 шт. без прокладок, режут на 4 квадрата и собирают третий дубль-пакет. В пакете 1000—1100 шт. карточек | $0{,}0005\times60\times60$ |
| 6. *Третья ковка* . . . . . . . . . . . . . Ковка вначале молотком массой 2,5 кг, затем 6 кг. Через каждые 5 мин ковки пакеты охлаждают, перекладывают относительно друг друга, осторожно перегибают для отделения золота от прокладок. Количество ударов 8000—8500. Время ковки (со вспомогательными операциями) 3 ч | $0{,}00014\times120\times120$ |
| 7. *Окончательные операции* . . . . . . . . Разборка пакета, укладка листов по одному на кожаную подушку, резка на заданные размеры, укладка в специальные книжки. Выход годного составляет 50—60 % | $0{,}00014\times l\times l$ |

Несмотря на то что производство сусального золота известно около 3000 лет, в настоящее время во всем мире оно производится почти



без изменений ковкой вручную. Иногда первую операцию ковки удается заменить прокаткой на многовалковом прокатном стане.

Сусальное золото коррозионностойкое, применяется для наклеек, тиснений, декоративных покрытий и др.

По технологии сусального золота производят сусальное серебро, сусальный биметалл (золото+серебро), сусальные латуни (томпак).

### 2.4.4. Производство проволоки [32]

*Платина и ее сплавы высокой химической чистоты.* Основным недостатком термоэлектродной платиновой проволоки является низкая механическая стойкость при высоких температурах. Высокая чистота металла снижает температуру рекристаллизации, уже при относительно низкой температуре эксплуатации происходит собирательная рекристаллизация, и даже небольшие механические напряжения приводят к разрушению проволоки. Наиболее удачным вариантом получения термоэлектродной платиновой проволоки является технологический процесс создания волокнистой структуры без ухудшения термоэлектрических свойств. Суть процесса состоит в том, что прессуется пучок проволоки диаметром 0,25 мм в заготовку, которая дальше обрабатывается ковкой и волочением в проволоку до 0,5 мм. Отдельные волокна имеют поперечный размер от 0,12 до 4 мкм. Временное сопротивление такой проволоки возрастает с 89 до 163 МПа, а относительное удлинение — с 5 до 33 % при комнатной температуре. При температуре испытания 1200 °С временное сопротивление волокнистой проволоки выше почти в 1,5 раза. Добавки в волокнистый материал окислов алюминия и бария создают эффект упрочнения: на 15—20 % дополнительно возрастают временное сопротивление и удлинение. Окислы бария улучшают не только механические, но и термоэлектрические свойства.

*Золото.* Для пленочных элементов микросхем с высокой электропроводностью достаточно широко используется золотая микропроволока, в основном диаметром 20—40 мкм. Основное требование к проволоке — стабильность механических свойств. Проволока высокой чистоты обладает свойствами «самоотжига» при комнатной температуре. Время, необходимое для «самоотжига» проволоки, зависит от степени чистоты металла, от количества контролируемых и неконтролируемых примесей, в итоге от металлургической предыстории проволоки. Наиболее вероятный путь стабилизации свойств золотой проволоки — микролегирование. Было доказано, что добавки 0,01 % Fe, Cu, Ag, Pt и Pb к золоту чистотой 99, 9999 % сдвигают температуру рекристаллизации от комнатной до 100 °С. Золото, микролегированное 0,01 % Mg, Al, Si, Ni, Sb, Te, Bi, отжигается при 200 °С или выше.

*Платиноиридиевые сплавы.* Сплавы платины с 15 % (по массе) Ir обрабатываются волочением в холодном состоянии с промежуточными отжигами. Сплавы с содержанием иридия 15—30 % (по массе) обрабатываются в горячем состоянии на ротационно-ковочных машинах до определенных размеров, затем следует холодное волочение с промежуточными отжигами.

*Платинородиевые сплавы.* Обрабатываются сплавы аналогично платиноиридиевым; в горячем состоянии обрабатываются сплавы платины с 20—40 % Rh.

*Платиномедные сплавы.* Сплавы платины с 2,5 и 8,5 % Cu допускают деформацию волочением не более 85 %, затем отжигаются в защитной среде. Ответственной операцией при изготовлении проволоки из сплава Pt—8,5 Cu является стабилизирующий отжиг готовой проволоки при 500 °С, при изменении температуры отжига на $\mp10°$ удельное электросопротивление может меняться от 4,4 до $5{,}5\cdot10^{-8}$ Ом·м.

*Платиноникелевые сплавы.* Сплавы платины с 4,5—10 % (по массе)

Ni обрабатываются волочением без особых затруднений. Для получения оптимальных свойств, требующихся для растяжек, разработаны температурные режимы упорядочения перспективного для приборостроения сплава Pt—23 Ni. Хорошо обрабатывается сплав с неупорядоченной структурой. Однако на конечных этапах обработки необходимо получить не только высокие прочностные характеристики, но и достаточную пластичность для дальнейшего плющения проволоки в ленту. Это обеспечивается получением сплавов с мелкозернистой структурой с минимальным количеством доменных границ. Такая структура формируется в результате одновременного прохождения процессов рекристаллизации и упорядочения при изотермических выдержках деформированного сплава при температуре несколько ниже критической температуры упорядочения ($T_к$=645 °C). Проволоку получают волочением с обжатием 90—97 %, затем отжигают в безокислительной среде при 560—610 °C в течение 3—20 ч. Временное сопротивление проволоки составляет 2100 МПа, относительное удлинение — до 12 %, удельное электросопротивление — 0,2 мкОм·м. Свойства проволоки можно еще улучшить, если ее дополнительно продеформировать на 10—50 % и затем отжечь при 560—610 °C в течение 30—150 мин. При этом временное сопротивление возрастает до 2500 МПа без снижения других свойств.

### 2.4.5. Производство тонкостенных капиллярных трубок [32]

В последнее десятилетие в технике нашли широкое применение диффузионные очистители водорода из сплавов на основе палладия. В конструкции трубчатых диффузионных фильтров используются тонкостенные капиллярные бесшовные трубки диаметром 0,5—2,5 мм с толщиной стенки 0,05—0,12 мм. Такие трубки могут эксплуатироваться при перепаде давлений до $2\cdot10^7$—$2{,}5\cdot10^7$ Па, при циклической нагрузке и колебании температур. В таких условиях могут работать надежно только бесшовные трубки; трубные же заготовки, сваренные из листа, не выдерживают длительных циклических напряжений выше $6\cdot10^5$—$10^6$ Па; разрушение капиллярных трубок в атмосфере водорода происходит в основном по сварному шву.

Для производства тонкостенных капиллярных бесшовных труб в последнее время применяется только прессованная трубная заготовка.

Эффективность процесса волочения и качество труб можно повысить за счет применения ультразвуковых колебаний (УЗК) инструмента. Воздействие УЗК обусловлено влиянием его на свойства и структуру деформируемого металла, изменением характера контактного трения и схемы напряженного состояния при пластической деформации. Акустическое разупрочнение осуществляется в процессе облучения металла ультразвуком. При этом уменьшается статическое напряжение, необходимое для осуществления пластической деформации.

Показано, что при производстве капиллярных трубок с применением УЗК усилие волочения снижается на 30—35 %, что позволяет увеличить вытяжки, сократить промежуточные операции, остаточное напряжение в трубках уменьшается на 15—25 %, стойкость волок увеличивается в несколько раз.

### 2.4.6. Гидростатическое прессование [32]

Оптимальная схема напряженного и деформированного состояний позволяет гидростатически деформировать при комнатной температуре малопластичные и хрупкие сплавы и давать большие степени деформации без промежуточных отжигов для пластичных сплавов. Кроме того, при этом «залечиваются» микро- и макродефекты, имеющиеся в литом металле. Это весьма существенно при производстве изделий из благородных металлов, для которых характерно большое разнообразие размеров и форм исходных заготовок и готовых изделий при незначительном объеме выпуска.



В связи с встречающейся обрывностью при волочении золотой проволоки предполагалось гидростатическим прессованием «залечить» дефекты в золотой заготовке. Прессовалась рыхлая часть слитка, которая не использовалась для получения проволоки. Прессование велось через матрицу с углом наклона образующей конуса 20°, с вытяжкой 5,35. В качестве рабочей жидкости и смазки использовалось машинное масло. Полученный пруток диаметром 10,8 мм подвергали волочению до диаметра 25—30 мкм. По сравнению с существующей технологией выход годного тонкой проволоки, полученной из рыхлой, но гидропрессованной заготовки, возрос с 25 до 48 %. В дальнейшем прессование заготовок из золота проводилось при вытяжках до 16, выход годного при тонком волочении до диаметра 20—50 мкм составлял 52,4—71,4 %.

Гидростатическое прессование полезно использовать для получения тонкостенных труб, биметаллических заготовок, тонкой проволоки 0,013—0,74 мм.

### 2.4.7. Штамповка изделий [32]

Серебро, золото, платина, палладий, их сплавы с иридием, родием (до 10—15 %) обладают высокой штампуемостью. Изделия из иридия удается получить штамповкой только при температурах нагрева до 1000—1500 °C, из родия изделия штампуются при 300—500 °C.

### 2.4.8. Обработка резанием [35]

Благородные металлы и их сплавы в процессе производства полуфабрикатов, технических и ювелирных изделий подвергаются точению, строжке, сверлению, фрезерованию, резке и другим механическим операциям. При обработке с успехом применяется стальной, твердосплавный или алмазный инструмент. Трудностей при обработке благородных металлов и их сплавов практически не существует, за исключением некоторых металлов, особенно платины.

Несмотря на то что платина считается ковким, нетвердым металлом, пригодным для механической обработки традиционными методами, наблюдается быстрый и интенсивный износ режущего инструмента с последующим задиранием поверхности платины. Затупление инструмента при обработке платины наступает в сотни раз быстрее, чем при обработке золота и серебра. Это справедливо как для стального, так и для твердосплавного инструмента (карбид вольфрама).

Доказано, что износ алмазного инструмента на два порядка выше при резании предварительно деформированной платины, чем мягкой платины (HV 1230 и 440 МПа соответственно).

С увеличением глубины и скорости резания возрастают усилие резания и износ инструмента. После обработки микротвердость поверхности возрастала у платины с 450 до 1900 МПа, у золота — с 250 до 560 МПа, а отдельные частицы стружки платины имели твердость 2100 МПа.

Твердость платины, деформированной на 90 %, составляет не более 1300 МПа. Металлографическими методами было установлено, что происходило налипание платины к режущей кромке резца, разогрев и как следствие износ инструмента. Близкими по стойкости к алмазным являются сапфировые резцы.

За счет изменения конфигурации резца можно повысить стойкость инструмента, обточку рекомендуется производить резцами с нулевым углом передней режущей кромки. Ниже режущей кромки находится узкая грань (плоский срез), которая предназначена для полирования

платины в процессе выполнения операции резания. При такой конфигурации стойкость инструмента в несколько раз превосходила стойкость инструмента с отрицательным или положительным передним углом более 5°.

Применение смазки при механической обработке дает положительный эффект, уменьшает износ инструмента, улучшает качество обрабатываемой поверхности платины, что особенно важно при производстве ювелирных изделий.

При обточке родия и иридия рекомендуются резцы с отрицательным углом передней режущей кромки; применение активных смазок при резании незначительно повышает стойкость инструмента.

Торцовое фрезерование платины, палладия, иридия, а также серебра и золота осуществлять гораздо труднее, чем токарную обработку.

При фрезеровании происходит более интенсивное налипание стружки к режущей кромке фрезы и задирание поверхности изделия, особенно это относится к платине. Практически установлено, что меньший износ быстрорежущих или твердосплавных фрез наблюдается при небольшом положительном угле заточки (0—10°) радиальной режущей кромки и при нулевом угле осевой кромки.

Сверление осуществлять еще труднее, чем фрезерование. Когда нет опасности загрязнения примесями серы (особенно изделий, работающих при повышенных температурах), рекомендуется применение смазки — дисульфида молибдена.

### 2.4.9. Сварка плавлением

Для сварки благородных металлов и их сплавов применяются практически все известные виды сварки, широко используемые для других металлов. Некоторые особенности современных видов сварки плавлением благородных металлов и сплавов приведены в табл. 2.3.

*ТАБЛИЦА 2.3*

СОВРЕМЕННЫЕ ВИДЫ СВАРКИ ПЛАВЛЕНИЕМ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ СПЛАВОВ [33—36]

| Вид сварки | Оптимальные толщины, мм, свариваемых металлов | Некоторые особенности сварки |
|---|---|---|
| Газовая | Серебро <10 | Восстановительное пламя |
| | Платина и ее сплавы с родием и иридием <2—3 | Окислительное пламя |
| | Палладий и его сплавы <4 | Нейтральное пламя |
| Аргоно-дуговая неплавящимся электродом | Платина и ее сплавы с родием и иридием <5—6<br>Иридий, родий и их сплавы <3—4 | Сварочный ток 100—400 А, напряжение дуги 10—30 В, защитный газ аргон |
| Микроплазменная | Все благородные металлы и их сплавы толщиной <0,01—1,5 | Сварочный ток 0,2—50 А, мощность сварки 0,02—1,5 кВт, плазмообразующий газ аргон, защитный газ аргон или смесь азота с водородом |



Юк—Т—3

*Продолжение табл. 2.3*

| Вид сварки | Оптимальные толщины, мм, свариваемых маталлов | Некоторые особенности сварки |
|---|---|---|
| Сжатой дугой | Все благородные металлы и их сплавы 0,5—10 | Сварочный ток 40—400 А, мощность сварки 1,2—15 кВт |
| Электронно-лучевая | Все благородные металлы и их сплавы, особенно тугоплавкие 0,001—10 | Ускоряющее напряжение 1,5—10 кВ и 30—150 кВ, мощность 0,5—100 кВт, диаметр луча 0,01—1 мм |
| Лазерная | Все благородные металлы, особенно с высокой теплопроводностью, — серебро, золото и их сплавы — <3—4 | Выходная мощность лазера: непрерывная $10^{-2}$—$10^{3}$ Вт, импульсная $10^{4}$—$10^{9}$ Вт |

Несмотря на то что платиновые сплавы с родием, палладием обладают высокой пластичностью при комнатной и высоких температурах, при сварке конструкций из тонколистовых деталей иногда наблюдается трещинообразование в околошовной зоне или на границе шов—околошовная зона, реже в сварном шве.

В работах [29, 30] установлено, что разрушение платиновых сплавов происходит по границам зерен в температурном интервале 1700—1460 °С. Определено, что наиболее вредной примесью для платиновых металлов является кремний.

С увеличением содержания в платине легирующих элементов (Rh, Ru, Ir, Os) склонность к образованию трещин при сварке растет.

При увеличении концентрации водорода в сплавах (при увеличении соотношения $c_{H_2}/c_{O_2}$) склонность к образованию трещин при сварке увеличивается.

### 2.4.10. Производство биметаллов, композиций

Развитие новых отраслей техники, повышение технологических параметров процессов, дефицит благородных металлов вызвали развитие производства композиционных материалов трех основных видов: материалы, армированные волокнами; слоистые материалы; материалы, упрочненные частицами. Для получения композитов применяются самые различные способы: холодное и горячее прессование с последующим спеканием, диффузионная сварка, холодная и горячая прокатка, литье, прессование, экструзия, холодное и горячее волочение с последующим спеканием, гальванические покрытия, плазменное и электронно-лучевое напыление и др.

Основные способы получения биметаллов, композитов, характерные примеры композиций и основные области применения приведены в табл. 2.4.

Разработка композиционных материалов является технически сложной и трудоемкой задачей, однако только в композитах можно получить комплекс высоких эксплуатационных свойств: жаропрочность, жаростойкость, коррозионную стойкость, электрическую проводимость и др.

*ТАБЛИЦА 2.4*

СПОСОБЫ ПРОИЗВОДСТВА БИМЕТАЛЛОВ, КОМПОЗИЦИЙ [37, 38]

| № п.п | Способы получения биметаллов | Характерные композиции биметаллов | Основные области применения |
|---|---|---|---|
| 1 | Сварка в горячем состоянии прессованием | Ag—Cu | Трубы для химических аппаратов, проволока для высокочастотных кабелей |
| 2 | То же | Pt—Cd | Детали для химических аппаратов |
| 3 | Кузнечная сварка в горячем состоянии | Платиновые сплавы | Жаропрочные композиции |
| 4 | Сварка в холодном состоянии прокаткой | Латунь—Ag | Контакты |
| 5 | Сварка в холодном состоянии волочением | Ag—30Pd—Cu, Au—Ni | Контакты телефонных реле |
| 6 | Сварка в холодном состоянии гидропрессованием | Ag—Al | Проволока для высокочастотных кабелей |
| 7 | Сварка в холодном состоянии штамповкой | Ag—Cu | Контакты неответственного назначения |
| 8 | Импульсная сварка током | Ag—Cu | Контакты ответственного назначения |
| 9 | Сварка взрывом | Ag—Cu, Ag — сталь | Контакты для приборов химической аппаратуры |
| 10 | Литье | Ag—Al | Шашки для прессования |
| 11 | Наплавка | Ag — латунь | Контактные элементы |
| 12 | Пайка | Сталь — Ag | Химические аппараты, контакты |
| 13 | Диффузионная сварка | AgW — бронза | Силовые контакты химических аппаратов |
| 14 | Металлизация напылением | Au—Ta, Au — ковар | Детали вакуумных приборов |
| 15 | Химические и электрохимические покрытия | Ag — бронза, Au—Ag, Au—Ni | Контакты, коррозионностойкие детали приборов |
| 16 | Сварка сплавлением | Pt—Mo | Жаропрочные изделия |
| 17 | Методом порошковой металлургии | Ag—Ni, Ag—Fe, Ag—W | Контакты |

# 3 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ

## 3.1. Плотность

Анализ и характеристика методов, применяемых для измерения плотности жидких металлов и сплавов, приведены в работах [39, 40] (табл. 3.1). Наиболее распространенными являются методы: гидростатического взвешивания, имеющего две разновидности — прямой (*а*) и косвенной (*б*), максимального давления в пузырьках (*в*), пикнометрический (*г*), лежачей капли (*д*), дилатометрический (*е*) и метод отрыва капли от стержня (*ж*).



*ТАБЛИЦА 3.1*

КОЭФФИЦИЕНТЫ УРАВНЕНИЙ ПОЛИТЕРМ ПЛОТНОСТИ ЧИСТЫХ МЕТАЛЛОВ $d=d_0-\partial d/\partial t\cdot(t-t_0)$

| Me | $d_0$, $10^3$ кг/м³ | $\partial d/\partial t$, $10^{-1}$ кг/м³ | $t_0$, °C | $t$, °C | Метод, литература |
|---|---|---|---|---|---|
| Ag | 9,320 | 9,7 | 961 | 1400 | *а* [40] |
| Au | 17,19 | 12,7 | 1063 | 1405 | *д* [41] |
| Ru | 10,9 | — | 2250 | — | Расчетный [42] |
| Os | 20,1 | — | 3045 | — | » [42] |
| Rh | 10,7 | 8,955 | 1966 | 2200 | *д* [43] |
| Ir | 19,39 | — | 2443 | — | *ж* [44] |
| Pd | 10,49 | 11,94 | 1552 | 1805 | *в* [40] |
| Pt | 18,91 | 26,9 | 1774 | 1870 | *в* [40] |

*Сплавы серебра*

*Серебро—висмут.* Метод (*а*, *в*) [39]:

| Ag, % (ат.) | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 | 40 | 30 | 20 | 10 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *d*, $10^3$ кг/м³, при *t*, °С: | | | | | | | | | |
| 800 | — | — | — | 9,80 | 9,73 | 9,61 | 9,54 | 9,48 | 9,45 |
| 900 | — | — | — | 9,66 | 9,64 | 9,50 | 9,47 | 9,40 | 9,37 |
| 1055 | 9,41 | 9,50 | 9,53 | 9,53 | 9,48 | 9,38 | 9,35 | 9,32 | — |

*Серебро—германий.* Метод (*д*) [45] (табл. 3.2).

*ТАБЛИЦА 3.2*

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ПЛОТНОСТИ РАСПЛАВОВ Ag—Ge ДЛЯ РАЗНЫХ ИНТЕРВАЛОВ ТЕМПЕРАТУР

| $c_{Ag}$, % (ат.) | $t$*, °С | $d$, $10^3$ кг/м³ |
|---|---|---|
| 89,64 | 850—1080 | 9,34—0,00153 (*t* — 850) |
| | 1080—1400 | 8,99—0,00095 (*t* — 1080) |
| 86,32 | 790—1030 | 9,11—0,00179 (*t* — 790) |
| | 1030—1300 | 8,68—0,00068 (*t* — 1030) |
| 81,22 | 730—980 | 8,82—0,00172 (*t* — 730) |
| | 980—1200 | 8,39—0,00660 (*t* — 980) |
| 74,72 | 700—940 | 8,84—0,00236 (*t* — 700) |
| | 940—1150 | 8,27—0,0029 (*t* — 940) |

* Здесь и далее в разд. 3 приведена величина *t* (см. уравнения), представляющая собой температурный интервал.

*Серебро—золото.* Метод (*б*) [46]:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Ag}$, % (ат.) | 94,3 | 88,0 | 73,3 | 54,9 | 31,3 |
| *d*, $10^3$ кг/м³, при *t*, °С: | | | | | |
| 1300 | 9,372 | 9,882 | 11,007 | 12,547 | 14,220 |
| 1200 | 9,470 | 9,960 | 11,154 | 9,960 | 9,470 |
| 1100 | 9,551 | 10,060 | 11,284 | 12,787 | 14,637 |
| 1000 | 9,634 | 10,142 | — | — | — |
| $t_{ликв}$ | 9,635 (971 °С) | 10,173 (982,5 °С) | 11,416 (1005 °С) | 12,887 (1025 °С) | 14,728 (1045 °С) |

*Серебро—индий, кадмий, олово, сурьма.* Метод (*е*) [47] (табл. 3.3).

ТАБЛИЦА 3.3

КОЭФФИЦИЕНТЫ УРАВНЕНИЙ ПОЛИТЕРМ ПЛОТНОСТИ $d=1/A[1+\alpha(t+273)]$ (кг/м³) РАСПЛАВОВ Ag—In, Ag—Cd, Ag—Sn, Ag—Sb

| *Me* | $c_{Ag}$, % (ат.) | *t*, °С | *A*, $10^{-5}$ м³/кг | α, $10^{-4}$ град$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| In | 64 | 619—826 | 10,44±0,01 | 1,18±0,01 |
| | 51 | 577—825 | 10,87±0,01 | 1,36±0,01 |
| | 40 | 517—810 | 11,57±0,01 | 1,21±0,01 |
| | 20 | 335—643 | 12,64±0,01 | 1,19±0,01 |
| Cd | 75 | 889—1063 | 9,65±0,02 | 1,22±0,01 |
| | 58 | 835—1053 | 9,67±0,02 | 1,47±0,01 |
| | 42 | 661—879 | 10,03±0,02 | 1,62±0,02 |
| | 20 | 672—935 | 11,04±0,04 | 1,43±0,03 |
| Sn | 80 | 699—940 | 9,95±0,02 | 1,19±0,02 |
| | 60 | 563—808 | 10,85±0,01 | 1,15±0,01 |
| | 50 | 539—802 | 11,25±0,01 | 1,26±0,01 |
| | 40 | 492—782 | 11,83±0,01 | 1,10±0,01 |
| | 20 | 407—716 | 12,70±0,01 | 1,13±0,01 |
| Sb | 73 | 631—838 | 10,57±0,02 | 1,06±0,02 |
| | 61 | 538—744 | 10,99±0,02 | 1,31±0,02 |
| | 35 | 641—848 | 12,61±0,01 | 0,99±0,01 |
| | 23 | 621—797 | 13,21±0,01 | 1,02±0,01 |

*Серебро—медь.* Метод (*б*) [46]:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $c_{Ag}$, % (ат.) | 77,0 | 60,2 | 37,1 | 16,4 |
| *d*, $10^3$ кг/м³, при *t*, °С: | | | | |
| 1300 | 8,770 | 8,590 | 8,318 | 8,035 |
| 1200 | 8,862 | 8,691 | 8,404 | 8,121 |
| 1100 | 8,959 | 8,784 | 8,502 | 8,204 |
| 1000 | 9,056 | 8,878 | 8,550 | 8,285 |
| 900 | 9,156 | 8,974 | 8,681 | — |
| 800 | — | 9,071 | — | — |
| $t_{ликв}$ | 9,206 (848 °С) | 9,091 (781 °С) | 8,720 (860 °С) | 8,316 (965 °С) |



*Серебро—палладий.* Метод (*д*) [48]:

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Ag}$, % (ат) | 80 | 60 | 50 | 40 | 30 | 20 | 10 |
| *d*, $10^3$ кг/м³, при *t*=1600 °С | 9,30 | 9,60 | 9,80 | 9,82 | 9,95 | 10,00 | 10,20 |

*Серебро—свинец.* Метод (*в*) [39]:

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Ag}$, % (ат.) | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 | 40 | 30 | 20 | 10 |
| *d*, $10^3$ кг/м³, при *t*=1000 °С | 9,49 | 9,68 | 9,87 | 9,97 | 9,96 | 9,95 | 9,93 | 9,92 | 9,90 |

*Серебро—сера.* Метод (*в*) [49]:

$t = 1150$ °С, $c_S = 0 - 13{,}0\%$ (по массе): $d = (9{,}16 - 0{,}2885 c_S + 0{,}005765 c_S^2)\cdot 10^3$, кг/м³;

$t = 1050$ °С, $c_S = 0 - 5{,}3$; $10{,}6 - 13{,}0\%$ (по массе):

$d = (9{,}26 - 0{,}3201 c_S + 0{,}00720\, c_S^2)\cdot 10^3$ кг/м³.

*Сплавы золота*

*Золото—германий.* Метод (*д*) [50]:

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Au}$, % (ат.) | 76,8 | 59,6 | 46,2 | 35,6 | 26,9 | 19,7 | 13,6 | 8,4 | 3,9 |
| *d*, $10^3$ кг/м³, при *t*=1200 °С | 13,98 | 11,68 | 10,35 | 9,35 | 8,24 | 7,35 | 6,83 | 6,37 | 5,81 |

*Золото—железо.* Метод (*д*) [50]:

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Au}$, % (ат.) | 71,8 | 53,1 | 39,8 | 29,8 | 22,1 | 15,9 | 10,8 | 6,6 | 3,1 |
| *d*, $10^3$ кг/м³, при *t*=1550 °С | 14,29 | 12,66 | 11,36 | 10,31 | 9,43 | 8,85 | 8,27 | 7,75 | 7,35 |

*Золото—кремний.* Метод (*д*) [50]:

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Au}$, % (ат.) | 56,2 | 36,3 | 25,0 | 14,9 | 12,5 | 8,7 | 5,6 | 3,1 | 1,4 |
| *d*, $10^3$ кг/м³, при *t* = 1450 °С | 10,35 | 7,88 | 6,08 | 5,09 | 4,37 | 3,74 | 3,34 | 3,04 | 2,75 |

*Золото—марганец.* Метод (*д*) [51]:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Au}$, % (ат.) | 97,5 | 95,0 | 90,0 | 85,0 | 75,0 | 70,0 |
| *d*, $10^3$ кг/м³, при *t* = 1100 °С | 16,4 | 16,2 | 15,5 | 14,3 | 12,9 | 12,0 |

*Золото—медь.* Метод (*б*) [46]:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $c_{Au}$, % (ат.) . . . . . | 49,2 | 31,3 | 10,7 |
| $d$, $10^3$ кг/м³, при $t$, °С: | | | |
| 1300 . . . . . . | 13,105 | 11,383 | 9,097 |
| 1200 . . . . . . | 13,313 | 11,587 | 9,278 |
| 1000 . . . . . . | 13,432 | 11,695 | — |
| 900 . . . . . . | 13,543 | — | — |
| $t_{ликв}$ . . . . . . | 13,550 (890 °С) | 11,761 (926 °С) | 9,350 (1019 °С) |

*Золото—олово.* Метод (*д*) [46] (табл. 3.4):

*ТАБЛИЦА 3.4*

КОЭФФИЦИЕНТЫ УРАВНЕНИЙ ПОЛИТЕРМ ПЛОТНОСТИ $d=d_0-At$ ЖИДКИХ СПЛАВОВ Au—Sn

| $c_{Au}$, % (ат.) | $d_0$, $10^3$ кг/м³ | $A$, кг/(м³·град) | $t$, °С | $S_0^*$, $10^3$ кг/м³ | $S_A^*$, кг/(м³·град) |
|---|---|---|---|---|---|
| 91,7 | 17,67 | 1,41 | 975—1360 | 0,02 | 0,05 |
| 80,0 | 15,83 | 1,15 | 540—1360 | 0,03 | 0,03 |
| 70,7 | 14,58 | 1,15 | 315—1350 | 0,03 | 0,03 |
| 60,4 | 13,08 | 0,97 | 400—1325 | 0,02 | 0,02 |
| 50,0 | 11,78 | 0,88 | 440—1345 | 0,02 | 0,02 |
| 33,3 | 9,96 | 0,78 | 357—1350 | 0,03 | 0,03 |
| 28,9 | 9,54 | 0,77 | 358—1310 | 0,02 | 0,02 |
| 20,0 | 8,75 | 0,76 | 294—1358 | 0,02 | 0,02 |
| 10,5 | 7,90 | 0,67 | 245—1311 | 0,02 | 0,02 |
| 6,3 | 7,54 | 0,66 | 337—1336 | 0,01 | 0,01 |

* $S_0$ и $S_A$ — среднеквадратичные ошибки коэффициентов уравнения.

*Сплавы родия*

*Родий—алюминий.* Метод (*д*) [15]:

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Rh}$, % (ат.) . . | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 | 40 | 30 | 20 | 10 |
| $d$, $10^3$ кг/м³, при $t$ = 2200 °С | 10,30 | 9,59 | 8,71 | 7,68 | 6,53 | 5,44 | 4,40 | 3,46 | 2,62 |

*Родий—железо, кобальт, никель.* Метод (*д*) [5]: ($t$=2200) — температурный интервал, °С (табл. 3.5).

*Родий—кремний.* Метод (*д*) [52]:

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Rh}$, % (ат.) . . | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 | 40 | 30 | 20 | 10 |
| $d$, $10^3$ кг/м³, при $t$ = 2000 °С | 10,49 | 9,94 | 9,14 | 8,25 | 7,08 | 5,95 | 4,91 | 3,97 | 3,09 |



*ТАБЛИЦА 3.5*

КОЭФФИЦИЕНТЫ УРАВНЕНИЙ ПОЛИТЕРМ ПЛОТНОСТИ $d=d_0+\partial d/\partial t(t-t_m)$ ЖИДКИХ СПЛАВОВ РОДИЯ

| *Me* | $c_{Rh}$, % (ат.) | $t$, °С | $d_0$, $10^3$ кг/м³ | $-\partial d/\partial t\cdot 10^3$ |
|---|---|---|---|---|
| Fe | 89,1 | 1860 | 10,38 | 0,650 |
| | 80,1 | 1780 | 10,15 | 1,114 |
| | 67,2 | 1680 | 9,67 | 0,750 |
| | 50,1 | 1575 | 8,91 | 0,376 |
| | 40,9 | 1540 | 8,50 | 0,217 |
| | 34,5 | 1312 | 8,25 | 0,266 |
| | 20,3 | 1490 | 7,74 | 0,372 |
| Co | 90,0 | 1860 | 10,55 | 1,786 |
| | 79,3 | 1760 | 10,15 | 0,916 |
| | 66,0 | 1660 | 10,00 | 1,470 |
| | 50,1 | 1540 | 9,65 | 1,410 |
| | 40,1 | 1502 | 9,20 | 1,000 |
| | 33,1 | 1490 | 8,95 | 0,980 |
| | 20,1 | 1460 | 8,55 | 1,020 |
| Ni | 90,1 | 1830 | 10,50 | 0,710 |
| | 80,9 | 1740 | 10,25 | 0,692 |
| | 68,3 | 1650 | 9,45 | 0,426 |
| | 50,1 | 1565 | 9,52 | 0,620 |
| | 42,3 | 1530 | 9,24 | 0,723 |
| | 39,2 | 1512 | 9,15 | 0,717 |
| | 20,2 | 1490 | 8,67 | 0,921 |

*Родий—олово.* Метод (*д*) [51]:

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Rh}$, % (ат.) . . | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 | 40 | 30 | 20 | 10 |
| $d$, $10^3$ кг/м³, при $t$ = 2000 °С | 10,34 | 9,80 | 9,38 | 8,99 | 8,76 | 8,42 | 7,40 | 6,78 | 6,26 |

*Родий—палладий.* Метод (*д*) [52]:

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Rh}$, % (ат.) . . | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 | 40 | 30 | 20 | 10 |
| $d$, $10^3$ кг/м³, при $t$ = 2000 °С | 10,50 | 10,36 | 10,23 | 10,13 | 1,06 | 10,00 | 9,95 | 9,91 | 9,87 |

*Родий—палладий—платина.* Метод (*д*) [53] при $t$=2000 °С, $Me_1$—($Me_2$, $Me_3$); $c_{Me_3}/c_{Me_2}=1$:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Me_1}$, % (ат.) . . . | 100 | 80 | 60 | 40 | 20 | 0 |
| $d$, $10^3$ кг/м³, систем: | | | | | | |
| Rh—(Pd, Pt) . . | 10,68 | 10,30 | 9,95 | 9,68 | 9,48 | 9,34 |
| Pd—(Pt, Rh) . . | 9,86 | 10,68 | 11,55 | 12,45 | 13,44 | 14,52 |
| Pt—(Pd, Rh) . . | 18,69 | 16,83 | 15,05 | 13,34 | 11,67 | 10,04 |

*Родий—платина.* Метод (*д*) [54]:

| $c_{Rh}$, % (ат.) | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 | 40 | 30 | 20 | 10 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $d$, $10^3$ кг/м³, при $t = 1966$ °C | 12,67 | 13,26 | 13,78 | 14,37 | 15,00 | 15,74 | 16,52 | 17,33 | 18,26 |

*Родий—углерод.* Метод (*д*) [55]: $t = 2000$ °C, $c_C = 17\%$ (ат.), $d = 9{,}88 \cdot 10^3$ кг/м³.

*Сплавы палладия*

*Палладий—алюминий.* Метод (*д*) [56]:

| $c_{Pd}$, % (ат.) | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 | 40 | 30 | 20 | 10 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $d$, $10^3$ кг/м³, при $t = 1750$ °C | 9,77 | 9,26 | 8,66 | 7,96 | 7,10 | 6,04 | 4,93 | 3,88 | 2,94 |

*Палладий—железо.* Метод (*д*) [50]:

| $c_{Pd}$, % (ат.) | 82,5 | 67,7 | 55,1 | 44,1 | 34,4 | 25,9 | 18,4 | 11,6 | 5,5 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $d$, $10^3$ кг/м³, при $t = 1550$ °C | 9,77 | 9,17 | 8,83 | 8,50 | 8,12 | 7,82 | 7,58 | 7,41 | 7,21 |

*Палладий—кобальт.* Метод (*д*) [56]:

| $c_{Pd}$, % (ат.) | 78 | 68 | 58 | 44 | 36 | 27 | 16 | 6,4 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $d$, $10^3$ кг/м³, при $t = 1600$ °C | 9,84 | 9,55 | 9,20 | 8,98 | 8,75 | 8,44 | 8,34 | 8,00 |

*Палладий—кремний.* Метод (*д*) [56]:

| $c_{Pd}$, % (ат.) | 84 | 70 | 60 | 50 | 38 | 28 | 21 | 3 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $d$, $10^3$ кг/м³, при $t = 1600$ °C | 9,40 | 8,43 | 7,94 | 7,16 | 5,70 | 4,57 | 3,80 | 2,70 |

*Палладий—марганец.* Метод (*д*) [56]:

| $c_{Pd}$, % (ат.) | 92 | 82 | 68 | 56 | 50 | 39 | 26 | 18 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $d$, $10^3$ кг/м³, при $t = 1600$ °C | 9,97 | 9,64 | 9,32 | 8,84 | 8,52 | 7,96 | 7,08 | 6,68 | 6,00 |

*Палладий—медь.* Метод (*д*) [56]:

| $c_{Pd}$, % (ат.) | 84 | 58 | 50 | 36 | 28 | 20 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $d$, $10^3$ кг/м³, при $t = 1600$ °C | 9,86 | 9,20 | 8,76 | 8,60 | 8,50 | 8,30 | 7,65 |

*Палладий—никель.* Метод (*д*) [56]:

| $c_{Pd}$, % (ат.) | 82,8 | 68,5 | 56,4 | 44,8 | 26 | 18,5 | 12 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $d$, $10^3$ кг/м³, при $t = 1600$ °C | 9,78 | 9,55 | 9,20 | 8,92 | 8,55 | 8,25 | 8,08 |



*Палладий—платина.* Метод (*д*) [57]:

| $c_{Pd}$, % (ат.) | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 | 40 | 30 | 20 | 10 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $d$, $10^3$ кг/м³, при $t = 1800$ °C | 10,99 | 11,79 | 12,61 | 13,42 | 14,29 | 15,17 | 16,08 | 17,02 | 17,99 |

*Палладий—свинец.* Метод (*д*) [56]:

| $c_{Pd}$, % (ат.) | 91,6 | 78 | 70 | 56 | 46 | 33 | 18 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $d$, $10^3$ кг/м³, при $t = 1600$ °C | 10,27 | 10,22 | 10,12 | 10,00 | 9,82 | 9,65 | 9,27 |

*Палладий—сурьма.* Метод (*д*) [56]:

| $c_{Pd}$, % (ат.) | 97,5 | 79 | 70 | 56,5 | 50 | 42 | 32 | 11,5 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $d$, $10^3$ кг/м³, при $t = 1600$ °C | 9,94 | 9,50 | 9,24 | 8,86 | 8,60 | 8,20 | 7,40 | 6,55 |

*Палладий — углерод.* Метод (*д*) [55]: $t = 1560$ °C, $c_C = 18\%$ (ат.), $d = 9{,}89 \cdot 10^3$, кг/м³.

*Палладий—хром.* Метод (*д*) [56]:

| $c_{Pd}$, % (ат.) | 89,6 | 83,5 | 66 | 53,5 | 47 | 40,8 | 30 | 22 | 12 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $d$, $10^3$ кг/м³, при $t = 1750$ °C | 9,84 | 9,72 | 9,30 | 8,51 | 8,74 | 8,34 | 7,90 | 7,45 | 7,06 |

*Сплавы платины*

*Платина—алюминий.* Метод (*д*) [51]:

| $c_{Pt}$, % (ат.) | 90 | 77 | 71,1 | 59,9 | 51,9 | 39,4 | 20,7 | 17 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $d$, $10^3$ кг/м³, при $t = 1800$ °C | 17,52 | 15,88 | 14,84 | 12,80 | 11,24 | 8,69 | 5,23 | 4,60 |

*Платина—бор.* Метод (*д*) [58]:

| $c_{Pt}$, % (ат.) | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 | 40 | 30 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $d$, $10^3$ кг/м³, при $t = 1760$ °C | 18,29 | 17,33 | 16,22 | 15,02 | 13,51 | 11,87 | 9,95 |

*Платина—железо.* Метод (*д*) [51]:

| $c_{Pt}$, % (ат) | 91,5 | 84,5 | 70,7 | 57,7 | 47,6 | 42 | 37,9 | 20,1 | 9,7 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $d$, $10^3$ кг/м³, при $t = 1800$ °C | 17,88 | 17,00 | 15,51 | 13,96 | 12,86 | 12,18 | 11,65 | 9,75 | 8,22 |

*Платина—кобальт.* Метод (*д*) [51]:

| $c_{Pt}$, % (ат.) | 72,9 | 60,1 | 52,1 | 39,9 | 32,1 | 20,1 | 8,8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $d$, $10^3$ кг/м³, при $t = 1800$ °C | 16,04 | 14,61 | 13,77 | 12,47 | 11,55 | 10,20 | 8,77 |

*Платина—кремний.* Метод (*д*) [57]:

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Pt}$, % (ат) . . | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 | 40 | 30 | 20 | 10 |
| $d$, $10^3$ кг/м³, при $t$ = 1800 °C | 17,34 | 15,77 | 14,17 | 12,25 | 10,01 | 8,31 | 6,70 | 5,18 | 3,17 |

*Платина—медь.* Метод (*д*) [51]:

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Pt}$, % (ат.) . . . | 87 | 73,6 | 67,2 | 49,7 | 37,1 | 29,5 | 19,4 | 7,8 |
| $d$, $10^3$ кг/м³, при $t$=1800 °C . . . . | 17,78 | 16,55 | 25,82 | 13,91 | 12,36 | 11,38 | 10,00 | 8,35 |

*Платина—никель.* Метод (*д*) [51]:

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Pt}$, % (ат.) . . . | 85,1 | 77 | 60 | 39,9 | 29 | 20 | 12,1 |
| $d$, $10^3$ кг/м³, при $t$=1800 °C . . . . | 17,44 | 16,44 | 14,87 | 12,67 | 11,39 | 10,31 | 9,28 |

*Платина—углерод.* Метод (*д*) [55]: $t$=1800 °C, $c_C$=19% (ат.), $d$=18,44·10³, кг/м³.

## 3.2. Температурный коэффициент объемного расширения

*Палладий* [59], $t$=1552÷1827 °C, $\alpha$=(120±9)·10⁶ град⁻¹.
*Палладий—кремний* [60]:

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Pd}$, % (ат) . . | 84 | 70 | 60 | 50 | 52 | 28 | 21 | 18 |
| $\alpha$, $10^{-6}$ град⁻¹, при $t$ = 1600 °C | 185 | 240 | 280 | 300 | 320 | 315 | 310 | 300 |

*Палладий—марганец* [60]:

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Pd}$, % (ат.) . . | 82,2 | 67,3 | 54,6 | 43,7 | 34 | 25,5 | 18 | 11 | 5 |
| $\alpha$, $10^{-6}$ град⁻¹, при $t$ = 1600 °C | 130 | 150 | 167 | 158 | 155 | 148 | 140 | 125 | 110 |

*Платина* [59]: $t$=(1769÷1877)°C, $\alpha$=(153±15)·$10^{-6}$, град⁻¹.
*Серебро* [59]: $t$=(961÷1377)°C, $\alpha$=(119±4)·$10^{-6}$, град⁻¹.
*Серебро—индий, кадмий, олово, сурьма* [47] (табл. 3.3).
*Серебро—олово—свинец* [61].
[температурный интервал ($t_{ликв}$—800)°C]:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Ag}$, % (ат.) . . . | 20 | 20 | 20 | 40 | 40 | 60 |
| $c_{Sn}/c_{Pb}$ . . . . . | 20/60 | 40/40 | 60/20 | 20/40 | 40/20 | 20/20 |
| $t_{ликв}$, °C . . . . | 300 | 365 | 355 | 455 | 435 | 625 |
| $\alpha$, $10^{-6}$ град⁻¹ . . | 90 | 100 | 70 | 90 | 80 | 110 |

## 3.3. Поверхностное натяжение

Основные методы для определения поверхностного натяжения жидких металлов и сплавов: лежачей капли (*а*), максимального давления в пузырьках (*б*), висячей капли (*в*), отрыва капли от стержня (*г*). Об-



ТАБЛИЦА 3.6

КОЭФФИЦИЕНТЫ УРАВНЕНИЙ ПОЛИТЕРМ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ЧИСТЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ $\sigma=\sigma_0-d\sigma/dt\cdot(t-t_0)$

| *Me* | $\sigma_0$, мДж/м² | $d\sigma/dt$, мДж/ /(м²·град) | $t_0$, °C | $t$, °C | Метод, литература |
|---|---|---|---|---|---|
| Ag | 910 | 0,125 | 961 | 1600 | *а* [63] |
| Au | 1138 | 0,19 | 1063 | 1405 | *а* [41] |
| Ru | 2250 | — | 2240 | — | *в*, *г* [42] |
| Os | 2500 | — | 3007 | — | *в*, *г* [42] |
| Rh | 1915 | 0,664 | 1966 | 2200 | *а* [43] |
| Ir | 2250 | — | 2443 | — | *в*, *г* [42] |
| Pd | 1475 | 0,279 | 1552 | 1750 | *а* [63] |
| Pt | 1746 | 0,307 | 1774 | 2000 | *а* [64] |

зор этих методов приведен в книге В. К. Семенченко [62] (табл. 3.6).
*Сплавы серебра*
*Серебро—алюминий.* Метод (*а*) [65]:

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Ag}$, % (ат.) . . | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 | 40 | 30 | 20 | 10 |
| $\sigma$, мДж/м², при $t$ = 1000 °C . . | 915 | 900 | 875 | 865 | 855 | 845 | 840 | 840 | 835 |

*Серебро—висмут.* Метод (*а*) [65]:

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Ag}$, % (ат.) . . | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 | 40 | 30 | 20 | 10 |
| $\sigma$, мДж/м², при $t$ = 1000 °C . . | 660 | 540 | 480 | 430 | 405 | 380 | 370 | 350 | 340 |

*Серебро—германий.* Метод (*а*, *г*) [65, 66]:

| $c_{Ag}$, % (ат.) | $t$, °C | $\sigma$, мДж/м² |
|---|---|---|
| 96 | 970—1200 | 819+0,028 $T$ |
| 92,74 | 900—1200 | 799+0,031 $T$ |
| 81,8 | 840—1200 | 814—0,027 $T$ |
| 76,03 | 660—1200 | 792—0,030 $T$ |
| 61 | 740—1200 | 708—0,032 $T$ |
| 31 | 840—1200 | 660—0,059 $T$ |
| 20 | 1000 | 635 |
| 10 | 1000 | 620 |

*Серебро—железо—марганец.* Метод (*а*) [51]:

| $c_{Ag}$, % (ат.) | $c_{Fe}$, % (ат.) | $c_{Mn}$, % (ат.) | $\sigma$, мДж/м², при $t$ = 1550 °C |
|---|---|---|---|
| 99 | 1,0 | 0,0 | 780 |
| 76,6 | 1,4 | 22,0 | 790 |
| 67,4 | 1,6 | 31,0 | 795 |

*Серебро — золото.* Метод (*а*) [67]:

| $c_{Ag}$, % (ат.) | $t$, °C | σ, мДж/м² |
|---|---|---|
| 80 | 1060—1300 | 1207—0,175 $T$ |
| 60 | 1040—1300 | 1209—0,152 $T$ |
| 40 | 1050—1300 | 1342—0,198 $T$ |
| 20 | 1010—1300 | 1427—0,231 $T$ |

*Серебро—медь.* Метод (*а*) [65, 68]:

| $c_{Ag}$, % (ат.) | $t$, °C | σ, мДж/м² |
|---|---|---|
| 90 | 1000 | 920 |
| 80 | 1000 | 940 |
| 70 | 1000 | 960 |
| 60 | 1000 | 990 |
| 47,20 | 880—1200 | 1057—0,12 $t$ |
| 24,41 | 1050—1200 | 1109—0,10 $t$ |
| 12,97 | 1000—1200 | 1245—0,17 $t$ |
| 4,99 | 1050—1250 | 1304—0,14 $t$ |
| 3,22 | 1050—1250 | 1353—0,11 $t$ |
| 0,72 | 1100—1250 | 1478—0,19 $t$ |

*Серебро—олово.* Метод (*а*) [65]:

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Ag}$, % (ат.) . . | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 | 40 | 30 | 20 | 10 |
| σ, мДж/м², при $t$ = 1000 °C . . | 780 | 680 | 620 | 580 | 550 | 540 | 520 | 510 | 505 |

*Серебро—свинец—олово.* Метод (*а*) [61], температурный интервал ($t_{ликв}$—800 °C) (табл. 3.7).

*ТАБЛИЦА 3.7*

КОЭФФИЦИЕНТЫ УРАВНЕНИЙ ПОЛИТЕРМ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ $\sigma=\sigma_0+d\sigma/dt\ (t-t_{ликв})$ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ Ag—Sn—Pb

| $c_{Ag}$, % (ат.) | $c_{Sn}/c_{Pb}$ | $t_{ликв}$, °C | $\sigma_0$, мДж/м² | $d\sigma/dt$, мДж/(м²·град) |
|---|---|---|---|---|
| 20 | 20/60 | 300 | 457 | —0,00074 |
| | 40/40 | 365 | 463 | —0,0342 |
| | 60/20 | 355 | 478 | —0,0227 |
| 40 | 20/40 | 455 | 434 | 0,0513 |
| | 40/20 | 435 | 461 | 0 |
| 60 | 20/20 | 625 | 458 | 0,0953 |

*Серебро—палладий.* Метод (*а*) [69]:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Ag}$, % (ат.) . . . | 90 | 70 | 50 | 30 | 10 |
| σ, мДж/м², при $t$ = 1600 °C . . . | 900 | 1120 | 1160 | 1240 | 1400 |



*Серебро—свинец.* Метод (*а*) [65]:

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Ag}$, % (ат.) . . | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 | 40 | 30 | 20 | 10 |
| σ, мДж/м², при $t$ = 1000 °C . . | 660 | 560 | 525 | 500 | 485 | 440 | 440 | 430 | 410 |

*Серебро—сурьма.* Метод (*а, б*) [65, 70]:

| $c_{Ag}$, % (ат.) | $t$, °C | σ, мДж/м² |
|---|---|---|
| 97,3 | 950—1200 | 915—0,076 $t$ |
| 91,2 | 900—1150 | 785—0,064 $t$ |
| 81,9 | 800—1100 | 664—0,030 $t$ |
| 73,6 | 820—1100 | 564 |
| 59,0 | 800—1100 | 517—0,040 $t$ |
| 22,2 | 800—1100 | 440—0,053 $t$ |
| 10,0 | 800—1100 | 440—0,053 $t$ |

*Серебро—таллий.* Метод (*а*) [51]:

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Ag}$, % (ат.) . . | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 | 40 | 30 | 20 | 10 |
| σ, мДж/м², при $t$ = 1000 °C . . | 672 | 540 | 475 | 445 | 437 | 432 | 425 | 415 | 410 |

*Сплавы золота*

*Золото — германий.* Метод (*а*) [50] (табл. 3.8).

*ТАБЛИЦА 3.8*

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ Au—Ge

| $c_{Au}$, % (ат.) | $t$, °C | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 500 | 700 | 900 | 1100 | 1300 |
| 90 | — | — | 1005 | 992 | 982 |
| 80 | 865 | 876 | 882 | 880 | 870 |
| 73 | 835 | 847 | 838 | 820 | 803 |
| 60 | 735 | 747 | 747 | 741 | 733 |
| 50 | — | 718 | 712 | 700 | 693 |
| 40 | — | 680 | 673 | 665 | 659 |

*Золото—железо.* Метод (*а*) [50]:

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Au}$, % (ат.) . . | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 | 40 | 30 | 20 | 10 |
| σ, мДж/м², при $t$ = 1550 °C . . | 1100 | 1130 | 1137 | 1181 | 1193 | 1232 | 1270 | 1318 | 1450 |

*Золото—кобальт.* Метод (*а*) [71]:

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Au}$, % (ат.) . . | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 | 40 | 30 | 20 | 10 |
| σ, мДж/м², при $t$ = 1500 °C . . | 1102 | 1121 | 1148 | 1175 | 1175 | 1215 | 1220 | 1270 | 1410 |

ТАБЛИЦА 3.9

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ Au—Si

| $c_{Au}$, % (ат.) | $t$, °C | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 500 | 700 | 900 | 1100 | 1300 | 1500 |
| 87,4 | — | — | 1023 | 1012 | 1000 | 988 |
| 77,4 | — | — | 947 | 959 | 954 | 943 |
| 69 | 855 | 870 | 885 | 891 | 885 | 875 |
| 60 | — | — | 863 | 865 | 840 | 815 |
| 49 | — | — | — | 840 | 809 | 779 |
| 35 | — | — | — | — | 780 | 770 |
| 15 | — | — | — | — | 762 | 746 |

*Золото—кремний.* Метод (а) [50] (табл. 3.9).
*Золото—марганец.* Метод (а) [51]:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Au}$, % (ат.) . . | 97,5 | 95 | 90 | 85 | 75 | 70 |
| σ, мДж/м², при $t$=1100 °C . . | 1108 | 1110 | 1108 | 1108 | 1109 | 1110 |

*Золото—никель.* Метод (а) [58] (табл. 3.10).
*Золото—олово.* Метод (а) [41] (табл. 3.11).

ТАБЛИЦА 3.10

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ Au—Ni

| $c_{Au}$, % (ат.) | $t$, °C | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1100 | 1200 | 1300 | 1400 | 1500 | 1600 | 1700 |
| 90 | 1188 | 1163 | 1139 | 1119 | 1100 | — | — |
| 80 | 1190 | 1171 | 1153 | 1135 | 1121 | — | — |
| 70 | 1176 | 1165 | 1154 | 1141 | 1131 | — | — |
| 58 | 1238 | 1221 | 1206 | 1191 | 1175 | — | — |
| 50 | 1288 | 1269 | 1250 | 1223 | 1184 | — | — |
| 40 | 1203 | 1214 | 1211 | 1203 | 1196 | — | — |
| 30 | — | 1253 | 1238 | 1223 | 1206 | — | — |
| 20 | — | — | 1325 | 1306 | 1287 | — | — |
| 2,5 | — | — | — | — | 1625 | 1616 | 1588 |
| 0,3 | — | — | — | — | 1688 | 1673 | 1659 |

*Сплавы родия*
*Родий—алюминий.* Метод (а) [51]:

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Rh}$, % (ат.) . . | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 | 40 | 30 | 20 | 10 |
| σ, мДж/м², при $t$=2200 °C . . | 1670 | 1600 | 1535 | 1240 | 985 | 850 | 750 | 680 | 650 |

***Родий — железо, кобальт, никель.*** Метод (а) [43], температурный





КОЭФФИЦИЕНТЫ УРАВНЕНИЙ ПОЛИТЕРМ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ $\sigma=\sigma_0+Bt+Dt^2$ РАСПЛАВОВ Au—Sn

| $c_{Au}$, % (ат.) | $t$, °C | $\sigma_0$, мДж/м² | $-B$, мДж/(м²·град) | $-D\cdot10^4$, мДж/(м²·град) | $\pm S_0^*$, мДж/м² | $\pm S_B^*\cdot10^2$, мДж/(м²·град) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 91,7 | 975—1360 | 998 | 0,045 | — | 5 | 1 |
| 80,0 | 540—1360 | 726 | —0,161 | 0,82 | 5 | $S=f(t)$ |
| 70,7 | 315—1350 | 645 | —0,133 | 0,67 | 3 | $S=f(t)$ |
| 60,4 | 400—1325 | 631 | —0,034 | 0,25 | 2 | $S=f(t)$ |
| 50,0 | 440—1345 | 617 | 0,029 | — | 1 | 0,1 |
| 33,3 | 357—1350 | 569 | 0,038 | — | 2 | 0,2 |
| 28,9 | 358—1310 | 567 | 0,044 | — | 4 | 0,4 |
| 20,0 | 294—1358 | 559 | 0,057 | — | 4 | 0,2 |
| 10,5 | 245—1311 | 559 | 0,064 | — | 5 | 0,5 |
| 6,3 | 337—1336 | 559 | 0,069 | — | 2 | 0,2 |

* $S_0$ и $S_B$ — среднеквадратичные ошибки $\sigma_0$ и $B$.

интервал ($t_m$—2200),°C (табл. 3.12).

*Родий—кремний.* Метод (а) [51]:

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Rh}$, % (ат.) . . | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 | 40 | 30 | 20 | 10 |
| σ, мДж/м², при $t$=2000 °C . . | 1890 | 1710 | 1630 | 1560 | 1160 | 980 | 860 | 770 | 700 |

*Родий—олово.* Метод (а) [51]:

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Rh}$, % (ат.) . . | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 | 40 | 30 | 20 | 10 |
| σ, мДж/м², при $t$=2000 °C . . | 1720 | 1460 | 1250 | 1040 | 790 | 530 | 490 | 460 | 440 |

*Родий—палладий.* Метод (а) [52]:

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Rh}$, % (ат.) . . | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 | 40 | 30 | 20 | 10 |
| σ, мДж/м², при $t$=2000 °C . . | 1785 | 1690 | 1620 | 1555 | 1510 | 1450 | 1405 | 1370 | 1335 |

*Родий—палладий—платина.* Метод (а) [53]; $t$=2000 °C, $Me_1$—($Me_2$, $Me_3$); $c_{Me_2}/c_{Me_3}=1$:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Me_1}$, % (ат.) . . . . . | 100 | 80 | 60 | 40 | 20 | 0 |
| σ, мДж/м², систем: | | | | | | |
| Pd—(Pt, Rh) . . . . . | 1315 | 1335 | 1395 | 1475 | 1595 | 1770 |
| Pt—(Pd, Rh) . . . . | 1720 | 1630 | 1575 | 1540 | 1515 | 1495 |
| Rh—(Pd, Pt) . . . . | 1890 | 1750 | 1640 | 1550 | 1480 | 1430 |

*Родий—платина.* Метод (*а*) [54]:

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Rh}$, % (ат.) . . | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 | 40 | 30 | 20 | 10 |
| σ, мДж/м², при $t$=1966 °C . . | 1875 | 1828 | 1797 | 1766 | 1750 | 1738 | 1727 | 1720 | 1717 |

*Родий — углерод.* Метод (*а*) [55]: $t$=2000 °C, $c_C$=17 % (ат.), σ= =1800 мДж/м².

*Сплавы палладия*

*Палладий—алюминий.* Метод (*а*) [56]:

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Pd}$, % (ат.) . . | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 | 40 | 30 | 20 | 10 |
| σ, мДж/м² при $t$=1700 °C . . | 1370 | 1330 | 1310 | 1295 | 1290 | 1050 | 920 | 830 | 760 |

*Палладий—вольфрам.* Метод (*а*) [69]:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $c_{Pd}$, % (ат.) . . | 97 | 94 | 91 | 88 |
| σ, мДж/м² при $t$=1950 °C . . | 1405 | 1410 | 1422 | 1444 |

*Палладий—железо.* Метод (*а*) [50]:

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Pd}$, %(ат.) . . | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 | 40 | 30 | 20 | 10 |
| σ, мДж/м² при $t$=1550 °C . . | 1435 | 1437 | 1440 | 1445 | 1445 | 1470 | 1490 | 1530 | 1600 |

*Палладий—кобальт.* Метод (*а*) [69]:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Pd}$, (% ат.) . . | 90 | 70 | 50 | 30 | 10 |
| σ, мДж/м², при $t$=1600 °C . . | 1465 | 1490 | 1520 | 1590 | 1700 |

*ТАБЛИЦА 3.12*

КОЭФФИЦИЕНТЫ УРАВНЕНИЙ ПОЛИТЕРМ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ $\sigma=\sigma_0+d\sigma/dt\cdot(t-t_m)$ РАСПЛАВОВ РОДИЯ

| *Me* | $c_{Rh}$, % (ат.) | $t_m$, °C | $\sigma_0$ | $-d\sigma/dt$ |
|---|---|---|---|---|
| Fe | 89,1 | 1860 | 1915 | 0,536 |
| | 80,1 | 1780 | 1912 | 0,509 |
| | 67,2 | 1680 | 1912 | 0,475 |
| | 50,1 | 1575 | 1832 | 0,299 |
| | 40,9 | 1540 | 1835 | 0,315 |
| | 34,5 | 1512 | 1832 | 0,330 |
| | 20,3 | 1490 | 1825 | 0,295 |
| Co | 90,0 | 1860 | 1905 | 0,464 |
| | 79,3 | 1760 | 1915 | 0,312 |
| | 66,0 | 1660 | 1892 | 0,388 |
| | 50,1 | 1540 | 1930 | 0,446 |
| | 40,1 | 1502 | 1923 | 0,438 |
| | 33,1 | 1490 | 1875 | 0,363 |
| | 20,2 | 1460 | 1860 | 0,342 |





| *Me* | $c_{Rh}$, % (ат.) | $t_m$, °C | $\sigma_0$ | $-d\sigma/dt$ |
|---|---|---|---|---|
| Ni | 90,1 | 1830 | 1900 | 0,459 |
| | 80,9 | 1740 | 1890 | 0,442 |
| | 68,3 | 1650 | 1852 | 0,363 |
| | 50,1 | 1565 | 1815 | 0,356 |
| | 42,3 | 1630 | 1805 | 0,351 |
| | 39,2 | 1512 | 1800 | 0,348 |
| | 20,2 | 1490 | 1762 | 0,321 |

*Палладий—кремний.* Метод (*а*) [72]:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Pd}$, %(ат.) . . | 70,4 | 51,4 | 38,1 | 20,9 | 8,1 | 2,9 |
| σ, мДж/м², при $t$=1600 °C . . . | 1340 | 1260 | 1140 | 950 | 780 | 740 |

*Палладий—марганец.* Метод (*а*) [69]:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Pd}$, % (ат.) . . | 90 | 70 | 50 | 30 | 10 |
| σ, мДж/м², при $t$=1600 °C . . | 1290 | 1130 | 1060 | 1040 | 1015 |

*Палладий—медь.* Метод (*а*) [69]:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Pd}$, % (ат.) . . | 90 | 70 | 50 | 30 | 10 |
| σ, мДж/м², при $t$=1600 °C . . | 1440 | 1405 | 1365 | 1320 | 1265 |

*Палладий—никель.* Метод (*а*) [69]:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Pd}$, % (ат.) . . | 90 | 70 | 50 | 30 | 10 |
| σ, мДж/м² при $t$=1600 °C . . | 1460 | 1480 | 1530 | 1570 | 1660 |

*Палладий—платина.* Метод (*а*) [57]:

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Pd}$, % (ат.) . . | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 | 40 | 30 | 20 | 10 |
| σ, мДж/м² при $t$=1800 °C . . | 1345 | 1385 | 1430 | 1470 | 1470 | 1570 | 1570 | 1620 | 1680 |

*Палладий—свинец.* Метод (*а*) [56]:

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Pd}$, % (ат.) | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 | 40 | 30 | 20 | 10 |
| σ, мДж/м², при $t$=1600 °C . . | 980 | 830 | 740 | 650 | 580 | 500 | 440 | 400 | 350 |

*Палладий—сурьма.* Метод (*а*) [56]:

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Pd}$, % (ат.) . . | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 | 40 | 30 | 20 | 10 |
| σ, мДж/м², при $t$=1600 °C . . | 980 | 800 | 720 | 660 | 580 | 510 | 440 | 380 | 320 |

*Палладий—углерод.* Метод (*а*) [55]: $t$=1560 °C, $c_C$=18 % (ат.), σ=1295 мДж/м².

*Палладий—хром.* Метод *(а)* [69]:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Pd}$, % (ат.) . . . | 90 | 70 | 50 | 30 | 10 |
| σ, мДж/м², при $t$= =1750 °C . . . . | 1410 | 1415 | 1425 | 1455 | 1520 |

*Сплавы платины*

*Платина—алюминий.* Метод *(а)* [51]:

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Pt}$, % (ат.) . . | 90 | 70 | 77,1 | 59,9 | 51,9 | 39,4 | 20,7 | 17 |
| σ, мДж/м², при $t$=1800 °C . . | 1640 | 1559 | 1520 | 1306 | 1230 | 1050 | 820 | 781 |

*Платина—бор.* Метод *(а)* [58]:

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Pt}$, % (ат.) . . | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 | 40 | 30 |
| σ, мДж/м², при $t$=1760 °C . . | 1670 | 1600 | 1550 | 1460 | 1340 | 1250 | 1170 |

*Платина—железо.* Метод *(а)* [51]:

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Pt}$, % (ат.) . . | 91,5 | 84,5 | 70,7 | 57,7 | 47,6 | 52 | 37,9 | 20,1 | 12,1 | 9,7 |
| σ, мДж/м², при $t$=1800 °C . . | 1701 | 1675 | 1650 | 1631 | 1622 | 1624 | 1628 | 1640 | 1660 | 1678 |

*Платина — кобальт.* Метод *(а)* [51]:

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Pt}$, % (ат.) . . | 90 | 80 | 72,8 | 60,1 | 52,1 | 39,9 | 32,1 | 20,1 | 8,8 |
| σ, мДж/м², при $t$=1800 °C . . | 1720 | 1710 | 1700 | 1681 | 1680 | 1682 | 1685 | 1695 | 1709 |

*Платина—кремний.* Метод *(а)* [57]:

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Pt}$, % (ат.) . . | 87 | 77,8 | 70 | 62,4 | 56,4 | 51,4 | 41,2 | 25,6 |
| σ, мДж/м², при $t$=1800 °C . . | 1499 | 1433 | 1371 | 1280 | 1150 | 1062 | 925 | 8764 |

*Платина—медь* Метод *(а)* [51]:

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Pt}$, % (ат.) . . | 87 | 73,6 | 67,2 | 55,2 | 49,7 | 37,1 | 29,5 | 14,9 | 7,8 |
| σ, мДж/м², при $t$=1800 °C . . | 1639 | 1571 | 1526 | 1450 | 1421 | 1330 | 1295 | 1250 | 1200 |

*Платина—никель.* Метод *(а)* [51]:

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Pt}$, % (ат.) . . | 85,1 | 77 | 60 | 39,9 | 20 | 20 | 12,1 |
| σ, мДж/м², при $t$=1800 °C . . | 1709 | 1697 | 1678 | 1660 | 1653 | 1650 | 1647 |

*Платина—углерод.* Метод *(а)* [55]: $t$=1800 °C, $c_C$=19 % (ат.), σ=1590 мДж/м².



## 3.4. Удельное электросопротивление

ТАБЛИЦА 3.13

ЗНАЧЕНИЯ УДЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ ЧИСТЫХ МЕТАЛЛОВ ρ, $10^{-8}$ Ом·м

| *Me* | *t*, °C | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1000 | 1063 | 1100 | 1200 | 1300 | 1400 | 1500 | 1600 | 1700 |
| Ag [73] | 19,22 | — | 20,48 | 21,67 | 22,79 | 23,80 | — | — | — |
| Au [73] | — | 30,8 | 31,3 | 33,3 | 33,9 | 35,6 | 37,1 | — | — |
| Pd [74] | — | — | — | — | — | — | — | 120 | 114 |

*Сплавы серебра*

*Серебро—германий.* Метод четырехэлектродный [75]: $\rho = \rho_{1000\,°C} + \frac{d\rho}{dt}(t - 1000)$, Ом·м:

| $c_{Ag}$, % (ат.) | *t*, °C | $\rho_{1000\,°C} \cdot 10^{-8}$ Ом·м | $d\rho/dt$, $10^{-10}$ Ом·м/град |
|---|---|---|---|
| 90 | 880—1000 | 69,7 | 0,68 |
| 80 | 770—1000 | 97,1 | 0,60 |
| 70 | 750—1000 | 105,2 | 0,71 |
| 60 | 770—1030 | 103,4 | 0,84 |
| 40 | 870—1000 | 98,3 | 1,36 |
| 20 | 950—1050 | 83,0 | 1,60 |

*Серебро—золото.* Метод э. д. с. [76]:

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Ag}$, % (ат.) . . | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 | 40 | 30 | 20 | 10 |
| ρ, $10^{-8}$ Ом·м, при $t$=1135 °C | 25,2 | 29,3 | 32,4 | 34,6 | 36,0 | 37,0 | 37,0 | 36,0 | 34,4 |

*Серебро—кремний.* Метод вращающегося магнитного поля (в. м. п.) [47]:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Ag}$, % (ат.) . . . . . . . . . | 100 | 95 | 90 | 85 | 80 |
| ρ, $10^{-8}$ Ом·м, при $t$=1600 °C . | 24 | 28 | 32 | 39 | 48 |

*Серебро—олово.* Метод (в. м. п.) [78], $\rho = \rho_{1000\,°C} + \frac{d\rho}{dt}(t - 1000)$, Ом·м:

| $c_{Ag}$, % (ат.) | *t*, °C | $\rho_{1000\,°C}$, $10^{-8}$ Ом·м | $d\rho/dt$, $10^{-10}$ Ом·м/град |
|---|---|---|---|
| 93,1 | 900—1100 | 51,1 | 1,04 |
| — | 1100—1200 | 52,2*¹ | 2,33 |
| 81,5 | 760—1070 | 83,7 | —0,21 |
| — | 1070—1200 | 83,6*² | 1,26 |
| 69,6 | 700—1200 | 92,1 | 0,97 |
| 59,3 | 530—1200 | 89,1 | 1,48 |
| 49,4 | 500—1200 | 83,7 | 1,86 |
| 39,8 | 500—1200 | 81,3 | 1,76 |
| 26,8 | 500—1200 | 76,7 | 2,36 |
| 13,6 | 500—1200 | 71,2 | 2,46 |

*¹ При $t$=1100 °C. *² При $t$=1070 °C.

*Серебро—ртуть.* Метод в. м. п. [79], $\rho = A + Bt$, Ом·м:

| $c_{Ag}$, % (ат.) | $t$, °C | $A$, $10^{-8}$ Ом·м | $B$, $10^{-10}$ Ом·м/град |
|---|---|---|---|
| 90 | 870—1050 | 15,6 | 1,25 |
| 80 | 750—1050 | 30,8 | 1,10 |
| 70 | 770—1000 | 38,0 | 1,50 |
| 60 | 680—1000 | 42,4 | 1,90 |
| 50 | 600—950 | 46,5 | 2,80 |
| 40 | 540—800 | 48,7 | 3,10 |
| 30 | 480—750 | 58,1 | 2,90 |
| 20 | 450—700 | 52,4 | 5,85 |
| 10 | 380—650 | 63,9 | 8,35 |

*Серебро—свинец.* Метод в. м. п. [80], $\rho = A + Bt$, Ом·м.

| $c_{Ag}$, % (ат.) | $t$, °C | $A$, $10^{-8}$, Ом·м | $B$, $10^{-10}$, Ом·м/град |
|---|---|---|---|
| 90 | 830—1000 | 54,5 | 0,55 |
| 80 | 750—1000 | 77,0 | 1,25 |
| 70 | 700—1000 | 84,0 | 1,75 |
| 60 | 650—1000 | 85,2 | 2,85 |
| 50 | 600—1000 | 88,0 | 2,75 |
| 40 | 580—1000 | 85,8 | 3,30 |
| 30 | 550—1000 | 86,9 | 3,55 |
| 20 | 500—1000 | 90,5 | 3,35 |
| 10 | 400—1000 | 84,7 | 3,65 |

*Серебро—сера.* Метод э. д. с. [81]:

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Ag}$, % (ат.) | 93,6 | 90,6 | 87,7 | 85,0 | 79,8 | 72,8 | 69,6 | 66,5 | 60,9 |
| ρ, $10^{-6}$ Ом·м, при $t$=1100 °C | 0,56 | 1,00 | 1,54 | 1,91 | 3,08 | 10,0 | 41,7 | 50,0 | 45,5 |

*Серебро—цинк.* Метод в. м. п. [82]:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $c_{Ag}$, % (ат.) | 50 | 38 | 20 | 1 |
| ρ, $10^{-8}$ Ом·м, при $t$, °C: | | | | |
| $t_{ликв}$+10 | 45,5 | 44,8 | 39,2 | 35,1 |
| 1100 | 43,9 | 46,7 | 40,3 | 38,5 |

*Сплавы золота*

*Золото—висмут.* Метод в. м. п. [83]:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Au}$, % (ат.) | 90 | 80 | 67 | 19 | 10 |
| ρ, $10^{-8}$ Ом·м, при $t$, °C: | | | | | |
| 400 | 19,5 | 24,6 | 41,5 | 103,0 | 109,0 |
| 600 | 27,8 | 42,9 | 84,6 | 112,0 | 122,5 |
| 800 | 47,2 | 95,2 | 116,7 | 121,0 | 133,0 |

*Золото—галлий.* Метод в. м. п. [83]:

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Au}$, % (ат.) | 85 | 72,3 | 66 | 60 | 50,6 | 43,6 | 33,4 |
| ρ, $10^{-8}$ Ом·м, при $t$, °C: | | | | | | | |
| 600 | 44,2 | 70,6 | 70,8 | 71,3 | 66,8 | 65,8 | 60,0 |
| 800 | 61,0 | 75,0 | 76,8 | 77,6 | 71,6 | 69,7 | 63,4 |
| 1000 | 59,6 | 73,9 | 74,2 | 74,5 | 71,6 | 71,2 | 65,0 |



*Золото—никель.* Метод в. м. п. [83]:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Au}$, % (ат.) | 75 | 60 | 50 | 30 | 10 |
| ρ, $10^{-8}$ Ом·м, при $t$, °C: | | | | | |
| 1200 | 73,0 | 94,5 | 98,5 | 87,4 | 67,3 |
| 1600 | 87,5 | 110,0 | 114,0 | 110,5 | 89,3 |

*Золото—олово.* Метод четырехэлектродный [84] (табл. 3.14).

ТАБЛИЦА 3.14

УДЕЛЬНОЕ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ ρ, $10^{-8}$ Ом·м, РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ Au—Sn

| $c_{Au}$, % (ат.) | $t$, °C | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 300 | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 | 900 |
| 10 | 53,3 | 55,4 | 57,7 | 59,9 | — | — | — |
| 20 | 56,9 | 58,5 | 60,3 | 62,0 | — | — | — |
| 30 | — | 62,0 | 63,3 | 64,6 | 66,1 | — | — |
| 40 | — | 65,3 | 66,1 | 67,2 | 68,3 | — | — |
| 50 | — | 68,6 | 69,1 | 69,7 | 70,6 | — | — |
| 61 | — | 72,7 | 73,1 | 73,6 | 74,2 | — | — |
| 69,2 | — | 76,0 | 75,7 | 75,7 | 75,9 | 76,3 | — |
| 79,5 | — | — | 75,8 | 75,3 | 75,3 | 75,1 | 75,4 |

*Сплавы палладия*

*Палладий—алюминий, железо, кобальт, кремний, марганец, медь, никель, серебро, хром.* Метод в. м. п. [74, 77] (табл. 3.15).

ТАБЛИЦА 3.15

УДЕЛЬНОЕ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ ρ, $10^{-8}$ Ом·м, РАСПЛАВОВ ПАЛЛАДИЯ

| $Me_2$ системы Pd—$Me_2$ | $c_{Pd}$, % (по массе) | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 | 40 | 30 | 20 | 10 |
| Al (1700 °C) | 158,0 | 184,0 | 179,0 | 170,0 | 157,0 | 142,0 | 130,0 | 106,0 | — |
| Fe (1600 °C) | 119,9 | 119,5 | 118,5 | 118,2 | 113,5 | 112,4 | 110,8 | 109,2 | 107,8 |
| Co (1600 °C) | 126,5 | 125,6 | 124,3 | 123,3 | 122,8 | 121,8 | 121,5 | 120,8 | 120,5 |
| (1300 °C) | 119,7 | 160,0 | 119,7* | — | — | — | — | — | — |
| Si (1400 °C) | 136,2 | 167,2 | 140,5* | — | — | — | — | — | — |
| (1600 °C) | 153,5 | 180,4 | 119,7* | — | — | — | — | — | — |
| Mn (1600 °C) | 122,8 | 124,4 | 126,5 | 127,3 | 127,8 | 126,4 | 124,5 | 121,8 | 118,8 |
| Cu (1600 °C) | — | — | 88,0 | 80,0 | 74,0 | 70,0 | 60,0 | 51,0 | 40,0 |
| Ni (1600 °C) | 120,0 | 120,5 | 121,0 | 121,5 | 122,0 | 122,5 | 123,5 | 123,8 | 124,3 |
| Ag (1600 °C) | 100,0 | 89,0 | 78,0 | 67,0 | 56,5 | 49,0 | 41,5 | 35,0 | 29,0 |
| Cr (1600 °C) | 116,0 | 112,0 | 114,0 | 107,5 | 110,5 | 106,0 | — | — | — |

* $c_{Pd}$=75 % (по массе).

## 3.5. Вязкость

*Серебро.* Метод затухания крутильных колебаний (з. к. к.) [85]:

| $t$, °C | 961 | 1000 | 1100 | 1200 | 1300 |
|---|---|---|---|---|---|
| $\eta$, $10^{-3}$ Па·с | 4,12 | 3,88 | 3,37 | 2,98 | 2,67 |

*Золото.* Метод з. к. к. [86], $t = 1063 \div 1364$ °C:

$$\lg \eta \text{ (Па·с.)} = 0{,}8305\,[1000/(t+273)] - 2{,}9456.$$

*Родий.* Метод з. к. к. [61]:

| $t$, °C | 2000 | 2050 | 2100 |
|---|---|---|---|
| $\eta$, $10^{-3}$ Па·с | 5,11 | 4,95 | 4,83 |

*Палладий.* Метод. з. к. к. [87], $t = 1560$ °C, $\eta = 4{,}22 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

*Платина.* Метод з. к. к. [88]:

| $t$, °C | 1797 | 1827 | 1897 | 1947 | 1977 |
|---|---|---|---|---|---|
| $\eta$, $10^{-3}$ Па·с | 7,60 | 7,41 | 6,82 | 6,45 | 6,43 |

*Сплавы серебра*

*Серебро—германий.* Метод з. к. к. [85] (табл. 3.16).

ТАБЛИЦА 3.16

ДИНАМИЧЕСКАЯ ВЯЗКОСТЬ ($\eta$, $10^{-3}$ Па·с) РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ Ag—Ge

| $c_{Ag}$, % (ат.) | $t$, °C | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1000 | 1050 | 1100 | 1150 | 1200 | 1250 | 1300 | 1350 | 1400 |
| 98 | — | — | — | — | 3,74 | 3,51 | 3,28 | 3,28 | — |
| 89 | — | — | — | 3,70 | 3,35 | 3,11 | 2,89 | 2,70 | 2,56 |
| 78 | 3,68 | 3,33 | 3,04 | 2,77 | 2,57 | 2,40 | 2,28 | — | — |
| 61,1 | — | — | 1,82 | 1,68 | 1,56 | 1,48 | 1,42 | 1,35 | — |

*Серебро—индий.* Метод з. к. к. [89], $\eta = A \exp[E/R(t+273)]$, Па·с:

| $c_{Ag}$, % (ат.) | $t$, °C | $A$, $10^{-5}$ Па·с | $E$, кДж/моль |
|---|---|---|---|
| 80 | 845—985 | 0,516±0,083 | 17,68±1,47 |
| 60 | 645—840 | 0,673±0,073 | 11,36±0,84 |
| 40 | 490—715 | 0,729±0,036 | 6,91±0,34 |
| 20 | 395—595 | 0,530±0,037 | 6,58±0,42 |

*Серебро—кремний.* Методы з. к. к. [90]:

| $c_{Ag}$, % (ат.) | 89,4 | 83,2 | 70,1 | 51,0 |
|---|---|---|---|---|
| $\nu$, $10^{-7}$ м²/с, при $t$, °C: | | | | |
| 1300 | 2,83 | 2,92 | 3,25 | 3,72 |
| 1400 | 2,58 | 2,70 | 2,88 | 3,30 |



*Серебро—медь.* Метод з. к. к. [46]:

| $c_{Ag}$, % (ат.) | 77,0 | 60,2 | 37,2 | 16,4 |
|---|---|---|---|---|
| $\eta$, $10^{-3}$ Па·с, при $t$, °C: | | | | |
| 1300 | 2,62 | 2,66 | 2,71 | 2,80 |
| 1200 | 2,86 | 2,88 | 2,96 | 3,07 |
| 1100 | 3,22 | 3,24 | 3,35 | 3,54 |
| 1000 | 3,69 | 3,72 | 3,92 | 4,20 |
| 900 | 4,30 | 4,34 | 4,65 | — |
| 800 | — | 5,28 | — | — |
| $t_{ликв}$ | 4,65 (848 °C) | 5,49 (781 °C) | 4,92 (860 °C) | 4,43 (965 °C) |

*Серебро—олово.* Методы з. к. к. [89], $\eta = A \exp[E/R(t+273)]$, Па·с:

| $c_{Ag}$, % (ат.) | $t$, °C | $A$, $10^{-5}$ Па·с | $E$, кДж/моль |
|---|---|---|---|
| 80 | 760—930 | 0,442±0,026 | 17,72±0,55 |
| 60 | 600—790 | 0,458±0,026 | 14,46±1,09 |
| 40 | 490—690 | 0,624±0,061 | 7,50±0,67 |
| 20 | 500—650 | 0,346±0,031 | 8,76±0,59 |

*Серебро—ртуть.* Методы з. к. к. [79]:

| $c_{Ag}$, % (ат.) | 90 | 80 | 70 | 60 |
|---|---|---|---|---|
| $\nu$, $10^{-7}$ м²/с, при $t$, °C: | | | | |
| 400 | — | — | — | — |
| 500 | — | — | — | — |
| 600 | — | — | — | — |
| 700 | — | — | — | 25,20 |
| 800 | — | — | 24,9 | 23,20 |
| 900 | 28,80 | 24,50 | 23,40 | 22,10 |
| 1000 | 25,30 | 22,50 | 22,40 | 21,50 |

*Продолжение*

| $c_{Ag}$, % (ат.) | 50 | 40 | 30 | 20 | 10 |
|---|---|---|---|---|---|
| $\nu$, $10^{-7}$ м²/с, при $t$, °C: | | | | | |
| 400 | — | — | — | — | 9,58 |
| 500 | — | — | 15,05 | 11,15 | 8,66 |
| 600 | 21,50 | 17,20 | 13,64 | 10,38 | 7,96 |
| 700 | 19,10 | 15,70 | 12,49 | 9,58 | — |
| 800 | 17,08 | — | — | — | — |
| 900 | 15,59 | — | — | — | |
| 1000 | — | — | — | — | — |

*Серебро—свинец.* Метод з. к. к. [80]:

| $c_{Ag}$, % (ат) | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 | 40 | 30 | 20 | 10 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\nu$, $10^{-7}$ м²/с, при $t$, °C: | | | | | | | | | |
| 400 | — | — | — | — | — | — | — | — | 1,80 |
| 500 | — | — | — | — | — | — | — | 1,51 | 1,49 |
| 600 | — | — | — | — | — | 1,80 | 1,48 | 1,34 | 1,30 |
| 700 | — | — | 2,45 | 1,01 | 1,77 | 1,50 | 1,24 | 1,18 | 1,16 |
| 800 | 3,54 | 2,54 | 2,06 | 1,72 | 1,53 | 1,32 | 1,10 | 1,06 | 1,05 |
| 900 | 3,06 | 2,20 | 1,79 | 1,44 | 1,35 | 1,26 | 1,00 | 0,98 | 0,96 |
| 1000 | 2,74 | 1,93 | 1,57 | 1,31 | 1,19 | 1,03 | 0,92 | 0,92 | 0,92 |

*Серебро—сурьма.* Метод з. к. к. [89,] $\eta = A \exp[E/R(t+273)]$, Па·с:

| $c_{Ag}$, % (ат.) | $t$, °C | $A$, $10^{-5}$ Па·с | $E$, кДж/моль |
|---|---|---|---|
| 80 | 740—930 | 0,738±0,093 | 13,66±1,09 |
| 60 | 620—795 | 0,771±0,039 | 11,31±0,42 |
| 40 | 590—795 | 0,357±0,040 | 11,23±0,84 |
| 20 | 600—810 | 0,288±0,053 | 11,65±1,38 |

*Сплавы золота*
*Золото—медь.* Метод з. к. к. [46]:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $c_{Au}$, % (ат.) | 49,2 | 31,3 | 10,7 |
| $\eta$, $10^{-3}$ Па·с, при $t$, °C: | | | |
| 1300 | 3,54 | 3,23 | 2,91 |
| 1200 | 3,99 | 3,71 | 3,34 |
| 1100 | 4,53 | 4,30 | 3,96 |
| 1000 | 5,22 | 5,01 | — |
| 900 | 6,15 | — | — |
| $t_{ликв}$ | 6,25 (890 °C) | 5,67 (926 °C) | 4,60 (1019 °C) |

*Сплавы родия*
*Родий—кремний.* Метод з. к. к. [91]:

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Rh}$, % (ат.) | 85 | 75 | 67 | 55 | 50 | 40 | 30 |
| $\nu$, $10^{-7}$ м²/с, при $t$=1600 °C | 3,74 | 3,40 | 3,67 | 3,24 | 3,33 | 3,24 | 3,16 |

*Родий—медь, никель.* Метод з. к. к. [91] при $t$=2000 °C:

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Rh}$, % (ат.) | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 | 40 | 30 | 20 | 10 |
| $\nu$, $10^{-7}$ м²/с, систем: | | | | | | | | | |
| Rh—Cu | 4,20 | 3,60 | 3,10 | 2,70 | 2,35 | 2,05 | 1,90 | 1,70 | 1,60 |
| Rh—Ni | 4,70 | 4,50 | 4,35 | 4,20 | 4,05 | 3,85 | 3,75 | 3,65 | 3,55 |

*Сплавы палладия*
*Палладий—алюминий.* Метод з. к. к. [69]:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Pd}$, % (ат) | 82,8 | 71,9 | 59,0 | 50,4 | 43,2 |
| $\eta$, $10^{-3}$ Па·с, при $t$=1750 °C | 6,99 | 5,00 | 4,58 | 5,00 | 6,26 |

*Продолжение*

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Pd}$, % (ат.) | 27,6 | 20,2 | 14,5 | 9,8 | 6,0 |
| $\eta$, $10^{-3}$ Па·с, при $t$=1750 °C | 3,13 | 2,95 | 2,09 | 1,53 | 1,23 |

*Паладий—кремний.* Метод з. к. к. [63]:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Pd}$, % (ат.) | 92,8 | 83,4 | 70,4 | 65,9 | 58,1 |
| $\eta$, $10^{-3}$ Па·с, при $t$=1600 °C | 4,18 | 2,78 | 2,27 | 2,27 | 2,23 |



*Продолжение*

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $c_{Pd}$, % (ат.) | 54,6 | 51,4 | 43,8 | 44,2 |
| $\eta$, $10^{-3}$ Па·с, при $t$=1600 °C | 2,00 | 1,67 | 1,43 | 1,25 |

*Палладий—кобальт, медь, никель, серебро.* Методы з. к. к. [69] (табл. 3.17).

ТАБЛИЦА 3.17

ВЯЗКОСТЬ РАСПЛАВОВ ПАЛЛАДИЯ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

| Система | $c_{Pd}$, % (ат.) | $t$, °C | $\nu$, $10^{-7}$ м²/с | Система | $c_{Pd}$, % (ат.) | $t$, °C | $\nu$, $10^{-7}$ м²/с |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Pd—Co | 83,3 | 1600 | 5,90 | Pd—Ni | 68,8 | 1530 | 6,66 |
| | | 1650 | 5,80 | | | 1550 | 6,40 |
| | | 1700 | 5,67 | | | 1600 | 6,00 |
| | 35,7 | 1550 | 5,20 | | 19,1 | 1520 | 5,78 |
| | | 1600 | 5,10 | | | 1550 | 5,44 |
| | | 1650 | 5,02 | | | 1600 | 5,40 |
| Pd—Cu | 58,2 | 1540 | 5,07 | Pd—Ag | 90,1 | 1580 | 5,75 |
| | | 1580 | 4,72 | | | 1600 | 5,67 |
| | | 1600 | 4,30 | | | 1620 | 5,55 |
| | 20,4 | 1540 | 4,00 | | 50,3 | 1540 | 4,50 |
| | | 1600 | 3,55 | | | 1600 | 4,40 |
| | | 1650 | 3,16 | | | 1650 | 4,25 |

*Палладий—олово.* Метод з. к. к. [87]:

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Pd}$, % (ат.) | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 | 40 | 30 | 20 |
| $\nu$, $10^{-7}$ м²/с, при $t$, °C: | | | | | | | | |
| 1450 | 3,85 | 3,62 | 4,50 | 3,83 | 4,09 | 3,34 | 2,45 | 1,52 |
| 1600 | 3,25 | 3,12 | 3,47 | 3,02 | 3,29 | 2,87 | 2,11 | 1,33 |

*Палладий—хром.* Метод з. к. к. [90]:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Pd}$, % (ат.) | 66,2 | 53,3 | 49,8 | 40,3 | 37,4 |
| $\nu$, $10^{-7}$ м/с, при $t$, °C: | | | | | |
| 1600 | 5,35 | 4,99 | 4,53 | 4,88 | 5,12 |
| 1700 | 4,96 | 4,64 | 4,02 | 4,39 | 4,74 |

*Сплавы платины*
*Платина—железо, кобальт, медь, никель.* Метод з. к. к. [92] при $t$=1800 °C (табл. 3.18).

*Платина—кремний.* Метод з. к. к. [91]:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Pt}$, % (ат.) | 85 | 77 | 67 | 61 | 50 | 33 |
| $\nu$, $10^{-7}$ м²/с, при $t$ = 1400 °C | 2,92 | 2,68 | 3,06 | 2,83 | 3,16 | 2,65 |

ТАБЛИЦА 3.18

ВЯЗКОСТЬ η, $10^{-3}$ Па·с, РАСПЛАВОВ ПЛАТИНЫ

| Система | $c_{Pt}$, % (ат.) | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 |
| Pt—Fe | 3,58 | 3,65 | 3,80 | 3,95 | 4,20 | 4,50 | 4,85 | 5,30 | 5,95 |
| Pt—Co | 3,70 | 3,87 | 4,00 | 4,24 | 4,51 | 4,82 | 5,18 | 5,60 | 6,15 |
| Pt—Cu | 1,76 | 2,52 | 3,23 | 4,00 | 4,65 | 5,25 | 5,76 | 6,12 | 6,53 |
| Pt—Ni | 3,00 | 3,25 | 3,55 | 3,90 | 4,35 | 4,80 | 5,25 | 5,78 | 6,27 |

*Платина—олово.* Метод з. к. к. [88]:

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Pt}$, % (ат.) . . . | 80 | 75 | 65 | 58 | 50 | 40 | 25 | 10 |
| ν, $10^{-7}$ м²/с, при $t$, °С: | | | | | | | | |
| 1477 . . . . . . | 2,48 | 2,86 | 2,91 | 2,84 | 2,89 | 2,42 | 1,85 | 1,30 |
| 1777 . . . . . . | 2,05 | 2,26 | 2,52 | 2,08 | 2,09 | 1,84 | 1,49 | 1,13 |

*Многокомпонентные сплавы на основе платины.* Метод з. к. к. [61] (табл. 3.19).

ТАБЛИЦА 3.19

ВЯЗКОСТЬ ν, $10^{-7}$ м²/с, МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ПЛАТИНЫ

| Система, % (ат.) | $t$, °С | | |
|---|---|---|---|
| | 1800 | 1900 | 2000 |
| Pt—Rh—Ir 52,8—44,8—2,4 | — | 4,4 | 4,2 |
| Pt—Pd—Rh—Ru 48,4—34,9—14,5—2,2 | — | 3,9 | 3,6 |
| Pt—Pd—Rh—Ir 36,2—45,6—17,5—0,7 | 4,1 | 3,8 | 3,7 |
| Pt—Pd—Rh 68,4—23,5—8,1 | 3,9 | 3,7 | 3,6 |

## 3.6. Термодинамические свойства

*Золото* [93]:

| $t$, °С | $c_p$, Дж/(моль·град) | $H_T - H_{298}$, кДж/моль | $S_T - S_{298}$, Дж/(моль·град) | $\frac{G_T - H_{298}}{(t+273)}$, Дж/(моль·град) |
|---|---|---|---|---|
| 1063,15 | 33,41 | 41,66 | 50,36 | 66,75 |
| 1127 | 32,62 | 43,76 | 51,90 | 68,21 |
| 1227 | 31,34 | 46,96 | 54,11 | 70,37 |



ТАБЛИЦА 3.20

ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА ЧИСТЫХ МЕТАЛЛОВ [93, 94]

| Me | $t_m$, °С | $\Delta H_m$ кДж/моль | $\Delta S_m$, Дж/(моль·град) | $\Delta H_{V,298}$, кДж/моль | $\Delta H^*_{V,T}$, Дж/(моль·град) |
|---|---|---|---|---|---|
| Ag | 960,5 | 11,29 | — | 284,88 | — |
| Au | 1063,15 | 12,57 | 9,41 | 368,72 | 106,98 (2857) |
| Ru | 2250 | 24,32 | 9,64 | 650,92 | 134,83 (4150) |
| Os | 3027 | 31,81 | 9,64 | — | 141,37 (4992) |
| Rh | 1960 | 21,52 | 9,64 | 553,92 | 124,43 (3697) |
| Ir | 2443 | 26,17 | 9,64 | 670,40 | 128,70 (4428) |
| Pd | 1552 | 17,59 | 9,64 | 377,10 | 110,62 (2964) |
| Pt | 1769 | 19,68 | 9,64 | 565,65 | 124,53 (3827) |

* В скобках указаны $t$, °С.

*Рутений* [95]. $t=(2340\div2484)$, °С, $\Delta H_T=17095+51{,}91\ (t+273)$, кДж/моль, $c_p=51{,}96$ Дж/(моль·град).

*Сплавы серебра*

*Серебро—алюминий.* Метод калориметрический [96], $t=970$ °С: $c_{Ag}=9{,}7\div90$ % (ат.), $\Delta H_{mx}=6{,}36\,N_{Ag}-44{,}26\,N_{Ag}^2+37{,}90\,N_{Ag}^3$, кДж/моль

Метод диффузионный [97], $t=1340$ °С:

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Ag}$, % (ат.) | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 | 40 | 30 | 20 | 10 |
| $a_{Ag}$ . . . . | 0,867 | 0,642 | 0,427 | 0,273 | 0,187 | 0,126 | 0,084 | 0,053 | 0,027 |

*Серебро—висмут.* Метод калориметрический [89], $t=970$ °С:

$c_{Ag}=8{,}6-83{,}9\%$ (ат.), $\Delta H_{mx}=15{,}66N_{Ag}-47{,}10N_{Ag}^2+51{,}35N_{Ag}^3-19{,}91N_{Ag}^4$, кДж/моль.

ТАБЛИЦА 3.21

КОЭФФИЦИЕНТЫ УРАВНЕНИЙ ПОЛИТЕРМ ДАВЛЕНИЯ ПАРА $\lg p=A+B/(t+273)$ Па ($Me_l=Me_g$ при 0,1 МПа) [93, 94]

| Me | $t$, °С | A | B |
|---|---|---|---|
| Ag | 1450—1600 | 10,467 | 13 328 |
| Au | 1063—2927 | 10,710 | 17 866 |
| Ru | 2250—4227 | 12,159 | 31 642 |
| Os | 2027—5227 | 12,386 | 39 002 |
| Rh | 1960—3727 | 11,687 | 26 537 |
| Ir | 2443—4727 | 11,859 | 32 158 |
| Pd | 1552—3027 | 10,674 | 18 339 |
| Pt | 1769—3927 | 11,672 | 27 345 |

Метод эффузионный [98], $t=1100$ °C:

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Ag}$, % (ат.) | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 | 40 | 30 | 20 | 10 |
| $a_{Ag}$ . . . . | 0,88 | 0,77 | 0,67 | 0,61 | 0,52 | 0,43 | 0,34 | 0,25 | 0,11 |

*Серебро—галлий.* Метод калориметрический [96], $t=970$ °C:

$c_{Ag}=14,3\div87,0\%$ (ат.), $\Delta H_{mx}=7,81N_{Ag}-37,59N_{Ag}^2-$

$-29,78\,N_{Ag}^3$, кДж/моль.

*Серебро—германий.* Метод калориметрический [96], $t=970$ °C:

$c_{Ag}=10,5\div71,8\%$ (ат.), $\Delta H_{mx}=10,79N_{Ag}-$

$-16,41\,N_{Ag}^2+15,48N_{Ag}^3-36,60N_{Ag}^4+26,80N_{Ag}^5$, кДж/моль.

$c_{Ag}=71,8\div93,7\%$ (ат.), $\Delta H_{mx}=35,76N_{Ag}-$

$-82,87\,N_{Ag}^2+47,10N_{Ag}^3$, кДж/моль.

Метод калориметрический [99], $t=960$ °C:

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Ag}$, % (ат.) . . . | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 | 40 | 30 | 20 | 10 |
| $\Delta G_{mx}$, кДж/моль | 2,51 | 4,12 | 5,10 | 5,54 | 5,62 | 5,49 | 4,93 | 4,04 | 2,51 |
| $a_{Ag}$ . . . . . . . | 0,92 | 0,87 | 0,78 | 0,69 | 0,60 | 0,50 | 0,40 | 0,30 | 0,16 |

*Серебро—железо—марганец.* Метод распределения в двух фазах [51], $t=1550$ °C:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Ag}$, % (ат.) . . . | 91,7 | 86,7 | 76,6 | 70,3 | 68,8 | 67,4 |
| $c_{Fe}$, % (шт.) . . . | 1,1 | 1,2 | 1,4 | 1,6 | 1,6 | 1,6 |
| $c_{Mn}$, % (ат.) . . . | 7,2 | 12,1 | 22,0 | 28,1 | 29,6 | 31,0 |
| $\gamma_{Ag}$ . . . . . . . | 1,0 | 0,98 | 0,90 | 0,86 | 0,86 | 0,86 |

*Серебро—золото.* Метод калориметрический [100], $t=1100$ °C:

$c_{Ag}=10\div90\%$ (ат.), $\Delta H_{mx}=-10,44\,N_{Au}+9,64N_{Au}^2+$

$+0,8N_{Au}^3$, кДж/моль.

*Серебро—золото—свинец.* Метод э. д. с. [101], $t=927$ °C (рис. 3.1).
*Серебро—индий.* Метод калориметрический [96], $t=970$ °C:

$c_{Ag}=10,5\div90,4\%$ (ат.), $\Delta H_{mx}=-3,40N_{Ag}+6,69N_{Ag}^2-$

$-86,69N_{Ag}^3+144,41N_{Ag}^4+62,11N_{Ag}^5+1,10N_{Ag}^6$, кДж/моль.

Метод э. д. с. [102], $t=827$ °C:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Ag}$, % (ат.) . . . . . . | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 |
| $-\Delta H_{mx}$, кДж/моль . . | 1,65 | 2,70 | 3,24 | 3,36 | 3,14 |
| $-\Delta G_{mx}^E$, кДж/моль . . | 0,96 | 1,50 | 1,71 | 1,63 | 1,38 |
| $a_{Ag}$ . . . . . . . . . . | 0,865 | 0,721 | 0,593 | 0,485 | 0,366 |



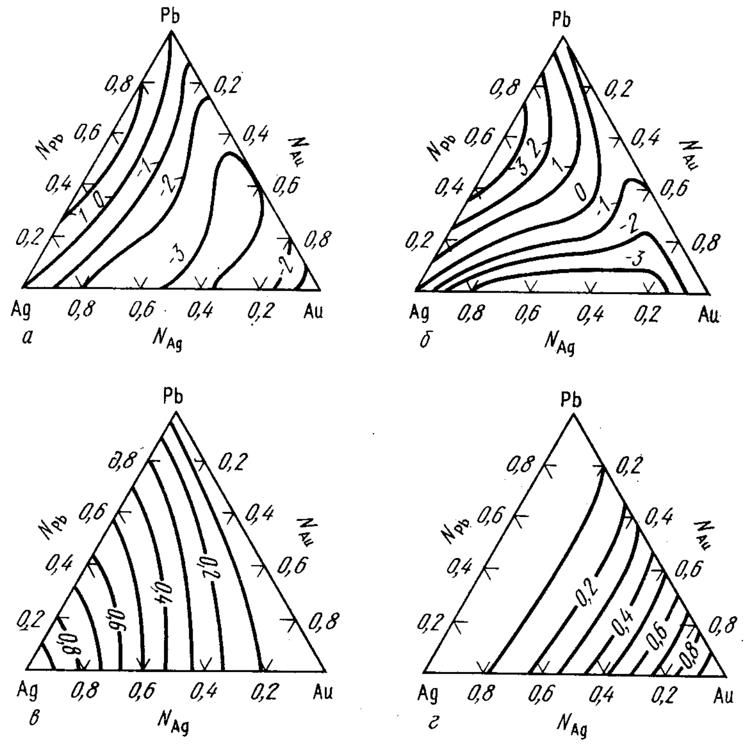



Рис. 3.1. Избыточная интегральная свободная энергия смешения $\Delta G_{mx}^E$, кДж/моль (*а*), интегральная энтальпия смешения $\Delta H_{mx}$, кДж/моль (*б*), активности серебра (*в*) и золота (*г*) в расплавах системы Au—Pb—Ag при 927 °C

*Продолжение*

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $c_{Ag}$, % (ат.) . . . . . . | 40 | 30 | 20 | 10 |
| $-\Delta H_{mx}$, кДж/моль . . | 2,66 | 2,03 | 1,31 | 0,61 |
| $-\Delta G_{mx}^E$, кДж/моль . . . | 1,01 | 0,61 | 0,26 | 0,003 |
| $a_{Ag}$ . . . . . . . . . . | 0,275 | 0,204 | 0,140 | 0,079 |

*Серебро—кальций.* Метод э. д. с. [103], $t=800$ °C:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Ag}$, % (ат.) . . . . . . | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 |
| $-\Delta G_{mx}$, кДж/моль . . . | 11,82 | 19,92 | 25,81 | 28,83 | 29,20 |
| $-\Delta G_{mx}^E$, кДж/моль . . . | 8,90 | 15,52 | 20,36 | 22,80 | 23,02 |
| $a_{Ca}$ . . . . . . . . . . | 1,10 | 2,10 | 2,10 | 0,013 | 0,053 |

*Продолжение*

| $c_{Ag}$, % (ат.) | 40 | 30 | 20* | 10* |
|---|---|---|---|---|
| $-\Delta G_{mx}$, кДж/моль | 27,70 | 24,34 | 18,86 | 10,91 |
| $-\Delta G^E_{mx}$, кДж/моль | 21,67 | 18,88 | 14,38 | 8,09 |
| $a_{Ca}$ | 0,133 | 0,287 | 0,527 | 0,746 |

* Рассчитано по фазовой диаграмме.

*Серебро—кремний.* Метод диффузионный [104], $t=1500$ °C:

| $c_{Ag}$, % (ат.) | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 |
|---|---|---|---|---|---|
| $-\Delta H_{mx}$, кДж/моль | 7,85 | 8,69 | 5,53 | 1,66 | —0,43 |
| $-\Delta G_{mx}$, кДж/моль | 5,04 | 7,40 | 8,50 | 8,82 | 8,64 |
| $-\Delta G^E_{mx}$, кДж/моль | 0,24 | 0,01 | 0,52 | 1,11 | 1,59 |
| $a_{Ag}$ | 0,884 | 0,756 | 0,642 | 0,555 | 0,493 |

*Продолжение*

| $c_{Ag}$, % (ат.) | 40 | 30 | 20 | 10 |
|---|---|---|---|---|
| $-\Delta H_{mx}$, кДж/моль | 0,26 | 3,11 | 5,99 | 5,90 |
| $-\Delta G_{mx}$, кДж/моль | 8,13 | 7,13 | 6,06 | 4,08 |
| $-\Delta G^E_{mx}$, кДж/моль | 1,80 | 1,71 | 1,32 | 0,72 |
| $a_{Ag}$ | 0,441 | 0,379 | 0,288 | 0,158 |

*Серебро—литий.* Метод калориметрический [105], $t=977$ °C:

| $c_{Ag}$, % (ат.) | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 | 40 | 30 | 20 | 10 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $-\Delta H_{mx}$, кДж/моль | 3,18 | 5,60 | 7,35 | 8,50 | 9,00 | 8,75 | 7,65 | 5,70 | 3,18 |
| $-\Delta S_{mx}$, Дж/(моль·град) | 3,8 | 4,5 | 5,6 | 6,2 | 6,4 | 6,2 | 5,6 | 4,5 | 3,0 |

*Серебро—медь.* Метод калориметрический [106], $t=1100$ °C ($\Delta H_{mx}$); метод эффузионный [107], $t=1100$ °C ($a_{Ag}$):

| $c_{Ag}$, % (ат.) | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 |
|---|---|---|---|---|---|
| $\Delta H_{mx}$, кДж/моль | 1,25 | 2,25 | 2,95 | 3,38 | 3,63 |
| $a_{Ag}$ | 0,902 | 0,850 | 0,798 | 0,731 | 0,68 |



*Продолжение*

| $c_{Ag}$, % (ат.) | 40 | 30 | 20 | 10 |
|---|---|---|---|---|
| $\Delta H_{mx}$, кДж/моль | 3,55 | 3,12 | 2,44 | 1,30 |
| $a_{Ag}$ | 0,594 | 0,500 | 0,400 | 0,282 |

*Серебро—олово.* Метод калориметрический [96], $t=970$ °C:

$c_{Ag} = 10,6 \div 50,3\%$ (ат.), $\Delta H_{mx} = 2,59N_{Ag} - 4,44N^2_{Ag} -$

$- 19,13N^3_{Ag} + 20,98N^4_{Ag}$, кДж/моль.

$c_{Ag} = 50,3 \div 90,8\%$ (ат.), $\Delta H_{mx} = 18,97N_{Ag} -$

$- 63,96N^2_{Ag} + 44,99N^3_{Ag}$, кДж/моль.

Метод э. д. с. [108], $t=827$ °C ($\Delta G^E_{mx}$); [109] $t=500$, 560, 620 °C ($a_{Ag}$):

| $c_{Ag}$, % (ат.) | 80 | 70 | 60 | 50 |
|---|---|---|---|---|
| $-\Delta H^E_{mx}$, кДж/моль | 2,91 | 3,29 | 3,16 | 2,84 |
| $a_{Ag}$ при $t$, °C: | | | | |
| 827 | 0,676 | 0,503 | 0,379 | 0,297 |
| 620 | — | 0,396 | 0,336 | 0,309 |
| 560 | — | — | 0,367 | 0,334 |
| 500 | — | — | — | 0,354 |

*Продолжение*

| $c_{Ag}$, % (ат.) | 40 | 30 | 20 | 10 |
|---|---|---|---|---|
| $-\Delta H^E_{mx}$, кДж/моль | 2,39 | 1,83 | 1,24 | 0,67 |
| $a_{Ag}$ при $t$, °C: | | | | |
| 827 | 0,220 | 0,154 | 0,109 | 0,051 |
| 620 | 0,287 | 0,241 | 0,201 | 0,157 |
| 560 | 0,317 | 0,271 | 0,232 | 0,183 |
| 500 | 0,333 | 0,292 | 0,259 | 0,208 |

*Серебро—палладий.* Метод диффузионный [110], $t=1600$ °C:

| $c_{Ag}$, % (ат.) | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 |
|---|---|---|---|---|---|
| $a_{Ag}$ | 0,903 | 0,805 | 0,707 | 0,609 | 0,510 |

*Продолжение*

| $c_{Ag}$, % (ат.) | 40 | 30 | 20 | 10 |
|---|---|---|---|---|
| $a_{Ag}$ | 0,409 | 0,307 | 0,205 | 0,102 |

*Серебро—свинец.* Метод э. д. с. [111] $t=1000$ °C ($\Delta H_{mx}$, $\Delta G_{mx}$); [112] $t=827$ °C ($\Delta G^E_{mx}$) [109] $t=500$, 560, 620 °C ($a_{Ag}$):

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Ag}$, % (ат.) | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 |
| $\Delta H_{mx}$, кДж/моль | 1,44 | 2,45 | 3,08 | 3,44 | 3,60 |
| $-\Delta G_{mx}$, кДж/моль | 2,87 | 4,23 | 5,15 | 5,61 | 5,81 |
| $\Delta G^E_{mx}$, кДж/моль | 0,54 | 1,04 | 1,45 | 1,75 | 1,90 |
| $a_{Ag}$ при $t$, °C: | | | | | |
| 1000 | 0,90 | 0,82 | 0,73 | 0,64 | 0,56 |
| 827 | 0,900 | 0,807 | 0,730 | 0,659 | 0,596 |
| 620 | — | — | — | — | 0,617 |
| 560 | — | — | — | — | — |
| 500 | — | — | — | — | — |

*Продолжение*

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $c_{Ag}$, % (ат.) | 40 | 30 | 20 | 10 |
| $\Delta H_{mx}$, кДж/моль | 3,50 | 3,23 | 2,59 | 1,44 |
| $-\Delta G_{mx}$, кДж/моль | 5,66 | 5,11 | 4,27 | 2,93 |
| $\Delta G^E_{mx}$, кДж/моль | 1,87 | 1,66 | 1,28 | 0,72 |
| $a_{Ag}$ при $t$, °C: | | | | |
| 1000 | 0,46 | 0,38 | 0,26 | 0,16 |
| 827 | 0,534 | 0,450 | 0,347 | 0,198 |
| 620 | 0,574 | 0,518 | 0,414 | 0,265 |
| 560 | — | 0,548 | 0,444 | 0,286 |
| 500 | — | — | 0,476 | 0,310 |

*Серебро—сурьма.* Методы калориметрический [98] $t=1100$ °C ($\Delta H_{mx}$, $a_{Ag}$) и переноса в струе инертного газа [113] $t=1000$ °C ($\Delta G^E_{mx}$, $a_{Ag}$):

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Ag}$, % (ат.) | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 |
| $\Delta H_{mx}$, кДж/моль | —1,79 | —2,90 | —2,50 | —1,26 | 0 |
| $\Delta G^E_{mx}$, кДж/моль | 4,11 | 6,62 | 7,45 | 7,18 | 6,45 |
| $a_{Ag}$ при $t$, °C: | | | | | |
| 1200 | 0,850 | 0,645 | 0,448 | 0,312 | 0,215 |
| 1100 | 0,832 | 0,610 | 0,414 | 0,280 | 0,194 |
| 1000 | 0,812 | 0,561 | 0,360 | 0,236 | 0,167 |

*Продолжение*

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $c_{Ag}$, % (ат.) | 40 | 30 | 20 | 10 |
| $\Delta H_{mx}$, кДж/моль | 0,61 | 1,08 | 1,01 | 0,71 |
| $\Delta G^E_{mx}$, кДж/моль | 5,24 | 4,11 | 2,62 | 1,23 |
| $a_{Ag}$ при $t$, °C: | | | | |
| 1200 | 0,147 | 0,098 | 0,060 | 0,030 |
| 1100 | 0,134 | 0,091 | 0,055 | 0,028 |
| 1000 | 0,119 | 0,083 | 0,051 | 0,027 |



*Серебро—таллий.* Метод калориметрический [96], $t=970$ °C:

$c_{Ag} = 16,4 \div 89,4\%$ (ат.), $\Delta H_{mx} = 12,30 N_{Ag} + 17,04 N_{Ag}^2 + 4,74 N_{Ag}^3$, кДж/моль.

Метод торзионно-эффузионный [114], $t=702$ °C:

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Ag}$, % (ат.) | 65 | 60 | 50 | 40 | 30 | 20 | 10 |
| $-\Delta G_{mx}$, кДж/моль | 3,77 | 3,86 | 3,67 | 3,39 | 2,99 | 2,42 | 1,66 |
| $a_{Ag}$ | 0,657 | 0,622 | 0,562 | 0,511 | 0,462 | 0,396 | 0,276 |

*Серебро—теллур.* Методы эффузионный ($a_{Ag}$) и калориметрический ($\Delta H_{mx}$, $\Delta S_{mx}$) [115], $t=1008$ °C:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Ag}$, % (ат.) | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 |
| $-\Delta H_{mx}$, кДж/моль | 4,29 | 9,60 | 15,42 | 15,59 | 13,07 |
| $\Delta S_{mx}$, Дж/(моль·град) | —0,44 | 2,96 | —6,50 | —5,78 | —3,31 |
| $a_{Ag}$ | 0,916 | 0,860 | 0,828 | 0,775 | 0,669 |

*Продолжение*

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $c_{Ag}$, % (ат.) | 40 | 30 | 20 | 10 |
| $-\Delta H_{mx}$, кДж/моль | 10,64 | 7,06 | 5,28 | 2,60 |
| $\Delta S_{mx}$, Дж/(моль·град) | —1,23 | 0,72 | 2,38 | 2,74 |
| $a_{Ag}$ | 0,440 | 0,260 | 0,108 | 0,002 |

*Серебро—цинк.* Метод э. д. с. [116], $t=750$ °C:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Ag}$, % (ат.) | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 |
| $-\Delta H_{mx}$, кДж/моль | 3,16 | 5,24 | 6,77 | 7,61 | 7,73 |
| $-\Delta G^E_{mx}$, кДж/моль | 1,99 | 3,42 | 4,52 | 5,11 | 5,15 |
| $a_{Ag}$ | 0,865 | 0,712 | 0,551 | 0,367 | 0,239 |

*Продолжение*

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $c_{Ag}$, % (ат.) | 40 | 30 | 20 | 10 |
| $-\Delta H_{mx}$, кДж/моль | 7,17 | 5,87 | 4,06 | 2,12 |
| $-\Delta G^E_{mx}$, кДж/моль | 4,69 | 4,94 | 2,70 | 1,42 |
| $a_{Ag}$ | 0,141 | 0,077 | 0,036 | 0,015 |

*Сплавы золота*

*Золото—алюминий.* Методы э. д. с. и распределения [117], $t=1100$ °C, Au $=5\div85$ % (ат.):

$$R(t+273)\ln\gamma_{Au} = -32660(1-N_{Au})^2 + 16330(1-N_{Au})^3.$$

Метод калориметрический [100], $t=1100$ °C, $c_{Au}=10,0\div90,4$ % (ат.);

$$\Delta H_{mx} = -58,0 N_{Au} + 15,39 N_{Au}^2 + 42,66 N_{Au}^3, \text{ кДж/моль.}$$

*Золото—висмут.* Методы давлением пара ($a_{Au}$) и калориметрический ($\Delta H_{mx}$) [98], $t=1100$ °C:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Au}$, % (ат.) | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 |
| $a_{Au}$ | 0,881 | 0,785 | 0,680 | 0,584 | 0,485 |
| $\Delta H_{mx}$, кДж/моль | —0,13 | 0,05 | 0,15 | 2,16 | 2,53 |
| $\Delta G_{mx}$, кДж/моль | 1,30 | 2,13 | 2,59 | 2,80 | 2,92 |
| $\Delta S_{mx}$, Дж/(моль·град) | 0,82 | 1,55 | 1,98 | 2,19 | 2,28 |

*Продолжение*

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $c_{Au}$, % (ат.) | 40 | 30 | 20 | 10 |
| $a_{Au}$ | 0,384 | 0,285 | 0,183 | 0,084 |
| $\Delta H_{mx}$, кДж/моль | 2,65 | 1,89 | 0,14 | 0,08 |
| $\Delta G_{mx}$, кДж/моль | 2,83 | 2,56 | 2,10 | 1,33 |
| $\Delta S_{mx}$, Дж/(моль·град) | 2,18 | 1,98 | 1,59 | 1,00 |

*Золото—галлий.* Метод калориметрический [118]:

| Соединение | $t_m$, °C | $\Delta H_m$, кДж/моль | $\Delta S_m$, Дж/(моль·град) | $c_p$, Дж/(моль·град) |
|---|---|---|---|---|
| AuGa | 470 | 13,70±0,17 | 18,44±0,21 | 37,0±1(470∼600 °C) |
| $AuGa_2$ | 492 | 17,18±0,29 | 22,46±0,28 | 37,7±1(492∼600 °C) |

Метод калориметрический [100], $t=1100$ °C, $c_{Au}=9{,}6\div 90{,}5$ % (ат.):

$$\Delta H_{mx} = -33{,}38N_{Au} + 12{,}66N_{Au}^2 + 20{,}72N_{Au}^3, \text{ кДж/моль}.$$

*Золото—германий.* Методы калориметрический [99], $t=1150$ °C и масс-спектрометрический ($\gamma_{Au}$) [119], $t=1400$ °C:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Au}$, % (ат.) | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 |
| $-\Delta H_{mx}$, кДж/моль | 2,49 | 3,70 | 4,50 | 4,82 | 4,68 |
| $-\Delta G_{mx}$, кДж/моль | 5,03 | 4,38 | 10,98 | 12,40 | 13,16 |
| $\Delta S_{mx}$, Дж/(моль·град) | 1,76 | 3,23 | 4,48 | 5,32 | 5,87 |
| $\gamma_{Au}$ | 0,95 | 0,81 | 0,62 | 0,42 | 0,31 |

*Продолжение*

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $c_{Au}$, % (ат.) | 40 | 30 | 20 | 10 |
| $-\Delta H_{mx}$, кДж/моль | 4,31 | 3,29 | 2,45 | 1,35 |
| $-\Delta G_{mx}$, кДж/моль | 12,82 | 11,65 | 9,43 | 5,49 |
| $\Delta S_{mx}$, Дж/(моль·град) | 5,91 | 5,61 | 4,78 | 3,02 |
| $\gamma_{Au}$ | 0,23 | 0,18 | 0,15 | 0,13 |

*Золото—железо.* Методы эффузионный ($\Delta G_{mx}$) [120], $t=1350$ °C и распределения ($a_{Au}$) [121]:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $c_{Au}$, % (ат.) | 90 | 80 | 70 | 60 |
| $-\Delta G_{mx}$, кДж/моль | 5,28 | 7,88 | 9,34 | 10,01 |
| $a_{Au}$ при $t$ °C: | | | | |
| 1100 | 0,855 | 0,718 | 0,570 | 0,475 |
| 1200 | 0,865 | 0,700 | 0,550 | 0,448 |
| 1300 | 0,855 | 0,700 | 0,540 | 0,420 |



*Продолжение*

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $c_{Au}$, % (ат.) | 50 | 40 | 30 | 24 |
| $-\Delta G_{mx}$, кДж/моль | 9,76 | 8,97 | 7,63 | 6,62 |
| $a_{Au}$ при $t$ °C: | | | | |
| 1100 | — | — | — | — |
| 1200 | 0,380 | — | — | — |
| 1300 | 0,346 | 0,303 | 0,286 | — |

*Золото—индий.* Метод калориметрический [118]:

| Соединение | $t_m$, °C | $\Delta H_m$, кДж/моль | $\Delta S_m$, Дж/(моль·град) | $c_p$, Дж/(моль·град) |
|---|---|---|---|---|
| AuIn | 506 | 11,48±0,17 | 14,75±0,21 | 37,6±1 (506∼600 °C) |
| $AuIn_2$ | 544 | 15,75±0,34 | 19,27±0,42 | 38,6±1 (544∼600 °C) |

Метод калориметрический [100], $t=1100$ °C, $c_{Au}=10{,}6\div 91{,}2$ % (ат.):

$$\Delta H_{mx} = -30{,}0N_{Au} + 11{,}77N_{Au}^2 + 18{,}23N_{Au}^3, \text{ кДж/моль}.$$

*Золото—кадмий.* Метод эффузионный [122], $t=927$ °C:

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Au}$, % (ат.) | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 | 40 | 30 | 20 | 10 |
| $a_{Au}$ | 0,84 | 0,60 | 0,37 | 0,19 | 0,08 | 0,03 | 0,01 | 0,002 | 0,001 |
| $-\Delta G_{mx}$, кДж/моль | 8,46 | 15,67 | 20,74 | 22,79 | 23,63 | 22,84 | 20,03 | 14,71 | 7,75 |

*Золото—кобальт.* Метод эффузионный [123], $t=1350$ °C:

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Au}$, % (ат.) | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 | 40 | 30 | 20 | 10 |
| $a_{Au}$ | 0,86 | 0,80 | 0,72 | 0,64 | 0,61 | 0,57 | 0,55 | 0,51 | — |
| $-\Delta G_{mx}$, кДж/моль | 0,52 | 4,74 | 5,24 | 5,28 | 5,07 | 4,69 | 4,19 | 3,60 | 2,68 |

*Золото—медь.* Метод калориметрический [106], $t=1100$ °C:

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Au}$, % (ат.) | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 | 40 | 30 | 20 | 10 |
| $-\Delta H_{mx}$, кДж/моль | 1,75 | 2,75 | 3,70 | 4,20 | 4,40 | 4,25 | 3,75 | 2,70 | 1,70 |

*Золото—никель.* Метод эффузионный [124], $t=1547$ °C:

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Au}$, % (ат.) | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 | 40 | 30 | 20 | 10 |
| $\Delta H_{mx}$, кДж/моль | 1,24 | 2,28 | 3,05 | 3,49 | 3,60 | 3,36 | 2,81 | 2,01 | 1,03 |
| $\Delta G_{mx}^E$, Дж/моль | 87 | 221 | 375 | 528 | 653 | 727 | 725 | 620 | 387 |
| $\Delta S_{mx}^E$, Дж/(моль·град) | 0,63 | 1,13 | 1,47 | 1,63 | 1,62 | 1,45 | 1,14 | 0,76 | 0,35 |
| $a_{Au}$ | 0,898 | 0,796 | 0,695 | 0,598 | 0,504 | 0,413 | 0,322 | 0,227 | 0,123 |

*Золото—олово.* Метод калориметрический [118]:

$t_m = 418$ °C; $\Delta H_m = 12{,}32 \pm 0{,}21$ кДж/моль,

$\Delta S_m = 17{,}81 \pm 0{,}29$ Дж/(моль·град),

$c_p = 37{,}1 \pm (418\sim600)$ Дж/(моль·град).

Метод калориметрический [100], $t=1100$ °C, $c_{Au}=10{,}9$—90,1 % (ат.)

$$\Delta H_{mx} = -26{,}36N_{Au} + 20{,}42N_{Au}^2 + 5{,}94N_{Au}^3,\ \text{кДж/моль}.$$

Метод эффузионный [125], $t=1600$ °C:

| $c_{Au}$, % (ат.) . . . | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 | 40 | 30 | 20 | 10 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $-\Delta H_{mx}$, кДж/моль | 5,56 | 9,90 | 13,01 | 14,82 | 15,40 | 14,82 | 13,01 | 9,90 | 5,51 |
| $\gamma_{Au}$ . . . . . . . | 0,94 | 0,78 | 0,58 | 0,41 | 0,30 | 0,24 | 0,20 | 0,16 | 0,12 |

*Золото—свинец*. Метод э. д. с. [126], $t=927$ °C:

| $c_{Au}$, % (ат.) . . | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 | 40 | 30 | 20 | 10 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $-\Delta G_{mx}$, кДж/моль . . | 4,48 | 7,12 | 8,76 | 9,60 | 9,81 | 9,34 | 8,42 | 6,87 | 4,40 |
| $-\Delta H_{mx}$, Дж/моль . . . | 258 | 486 | 599 | 696 | 754 | 645 | 478 | 235 | 25 |
| $\Delta S_{mx}$, Дж/(моль · град) | 3,52 | 5,53 | 6,79 | 7,42 | 7,54 | 7,25 | 6,62 | 5,53 | 3,65 |
| $a_{Au}$ . . . . . . | 0,883 | 0,745 | 0,603 | 0,469 | 0,350 | 0,259 | 0,184 | 0,103 | 0,039 |

*Золото—сурьма*. Метод калориметрический [118]:

$t_m = 460$ °C; $\Delta H_m = 18{,}65 \pm 0{,}34$ кДж/моль;

$\Delta S_m = 25{,}43 \pm 0{,}46$ Дж/(моль·град);

$c_p = 37{,}6 \pm 1$ (460~600) Дж/(моль·град).

Метод переноса в струе инертного газа [113], $t=1000$ °C:

| $c_{Au}$, % (ат.) . . | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 | 40 | 30 | 20 | 10 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $-\Delta H_{mx}$, кДж/моль . . | 13,07 | 19,94 | 20,57 | 17,73 | 15,55 | 11,61 | 7,33 | 4,02 | 1,34 |
| $\Delta G_{mx}$, кДж/моль . . | 6,24 | 9,55 | 11,10 | 11,73 | 11,36 | 10,06 | 8,13 | 5,70 | 3,10 |
| $a_{Au}$ при $t$, °C: | | | | | | | | | |
| 1000 . . . . | 0,006 | 0,016 | 0,033 | 0,065 | 0,118 | 0,216 | 0,348 | 0,530 | 0,804 |
| 1100 . . . . | 0,007 | 0,017 | 0,043 | 0,085 | 0,156 | 0,272 | 0,415 | 0,588 | 0,830 |
| 1200 . . . . | 0,008 | 0,018 | 0,053 | 0,105 | 0,191 | 0,315 | 0,473 | 0,646 | 0,850 |

*Золото—теллур*. Метод калориметрический [118]:

$t_m = 464$ °C; $\Delta H_m = 15{,}88 \pm 0{,}29$ кДж/моль;

$\Delta T_m = 21{,}54 \pm 0{,}38$ Дж/(моль·град);

$c_p = 36{,}83 \pm 1$ (464~600) Дж/(моль·град)

Методы калориметрический ($\Delta H_{mx}$, $\Delta S_{mx}$) и эффузионный ($a_{Au}$) [115], $t=1008$ °C:

| $c_{Au}$, % (ат.) . . . . . . | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 |
|---|---|---|---|---|---|
| $\Delta H_{mx}$, кДж/моль . . . | 11,27 | 10,18 | 7,58 | 4,86 | 2,89 |
| $\Delta S_{mx}$, Дж/(моль·град) . | 12,57 | 13,66 | 13,53 | 12,82 | 11,73 |
| $a_{Au}$ . . . . . . . . . . | 0,899 | 0,798 | 0,687 | 0,535 | 0,377 |



*Продолжение*

| $c_{Au}$, % (ат.) . . . . . . | 40 | 30 | 20 | 10 |
|---|---|---|---|---|
| $\Delta H_{mx}$, кДж/моль . . . | 1,89 | 1,34 | 0,84 | 0,34 |
| $\Delta S_{mx}$, Дж/(моль·град) | 10,64 | 9,18 | 7,21 | 4,36 |
| $a_{Au}$ . . . . . . . . . | 0,236 | 0,139 | 0,076 | 0,032 |

*Золото—цинк*. Метод э. д. с. [116], $t=750$ °C:

| $c_{Au}$, % (ат.) . . . . . . | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 |
|---|---|---|---|---|---|
| $-\Delta H_{mx}$, кДж/моль . . | 8,14 | 15,71 | 21,03 | 24,05 | 24,51 |
| $-\Delta G_{mx}^E$, кДж/моль . . | 6,35 | 12,19 | 16,59 | 19,44 | 20,28 |
| $a_{Au}$ . . . . . . . . . . | 0,840 | 0,629 | 0,366 | 0,132 | 0,042 |

*Продолжение*

| $c_{Au}$, % (ат.) . . . . . . | 40 | 30 | 20 | 10 |
|---|---|---|---|---|
| $-\Delta H_{mx}^E$, кДж/моль . . | 22,75 | 18,77 | 13,32 | 7,04 |
| $-\Delta G_{mx}$, кДж/моль . . | 19,15 | 16,43 | 11,86 | 6,54 |
| $a_{Au}$ . . . . . . . . . . | 0,010 | 0,001 | 0,000 | 0,00 |

*Сплавы родия*

*Родий—кремний, медь, олово.* Метод эффузионно-торзионный [127] (табл. 3.22).

ТАБЛИЦА 3.22

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ РОДИЯ В РАСПЛАВАХ Rh—Si, Rh—Cu, Rh—Sn

| Система, $t$, °C | $c_{Rh}$, % (ат.) | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 80 | 70 | 60 | 50 | 40 | 30 | 20 | 10 |
| Rh—Si, 1700 | 0,718 | 0,519 | 0,327 | 0,192 | 0,108 | 0,059 | 0,021 | 0,006 |
| Rh—Cu, 1600 | — | 0,786 | 0,730 | 0,683 | 0,627 | 0,533 | 0,403 | 0,241 |
| Rh—Sn, 1600 | 0,681 | 0,481 | 0,269 | 0,070 | 0,021 | 0,012 | 0,009 | 0,003 |

Метод калориметрический [128], $\Delta H_{mx}$ [$(Rh+Sn)_{нас.р-р} + Rh \rightarrow RhSn_4$]:

| $t$, °C . . . . . . . . | 427 | 452 | 477 | 502 |
|---|---|---|---|---|
| $-\Delta H_{mx}$, кДж/моль | 40,35±0,50 | 40,27±0,59 | 36,41±0,50 | 35,28±0,29 |

*Сплавы иридия*

*Иридий—лантан, празеодим, церий.* Метод эффузионный [129], $t=1527\div2027$ °C, $\Delta G_{mx}=A+B(t+273)$, кДж/моль:

| Соединение | $A$ | $B$ |
|---|---|---|
| $Ir_5La$ . . . . . | 172 | 0,008 |
| $Ir_5Pr$ . . . . . | 264 | —0,021 |
| $Ir_5Ce$ . . . . . | 176 | 0,017 |

*Сплавы палладия*

*Палладий—алюминий.* Метод калориметрический [130], $t=1700$ °C:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Pd}$, % (ат.) | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 |
| $-\Delta H_{mx}$, кДж/моль | 19,09 | 39,49 | 52,36 | 53,09 | 52,11 |

*Продолжение*

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $c_{Pd}$, % (ат.) | 40 | 30 | 20 | 10 |
| $-\Delta H_{mx}$, кДж/моль | 49,60 | 44,20 | 32,23 | 17,07 |

*Палладий—вольфрам.* Метод эффузионный [131], $t=1700$ °C:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Pd}$, % (ат.) | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 |
| $a_{Pd}$ | 0,785 | 0,625 | 0,490 | 0,393 | 0,308 |

*Продолжение*

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $c_{Pd}$, % (ат.) | 40 | 30 | 20 | 10 |
| $a_{Pd}$ | 0,240 | 0,172 | 0,111 | 0,061 |

*Палладий—железо.* Метод эффузионный [131], $t=1600$ °C:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Pd}$, % (ат.) | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 |
| $a_{Pd}$ | 0,900 | 0,804 | 0,725 | 0,642 | 0,574 |

*Продолжение*

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $c_{Pd}$, % (ат.) | 40 | 30 | 20 | 10 |
| $a_{Pd}$ | 0,498 | 0,405 | 0,287 | 0,151 |

Метод э. д. с. [69], $t=1600$ °C:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Pd}$, % (ат.) | 82 | 55 | 34 | 18 | 5 |
| $\Delta G^E_{mx}$, кДж/моль | 1,80 | 3,10 | 2,80 | 1,90 | 0,67 |

*Палладий—кобальт.* Метод эффузионный [131], $t=1600$ °C:

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Pd}$, % (ат.) | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 | 40 | 30 | 20 | 10 |
| $a_{Pd}$ | 0,910 | 0,821 | 0,731 | 0,645 | 0,560 | 0,470 | 0,366 | 0,262 | 0,146 |

Метод э. д. с. [69], $t=1600$ °C:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Pd}$, % (ат.) | 84 | 56 | 36 | 19 | 5 |
| $\Delta G^E_{mx}$, кДж/моль | 1,10 | 1,80 | 1,80 | 1,20 | 0,43 |

*Палладий—кремний.* Метод калориметрический [132], $t=1600$ °C:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Pd}$, % (ат.) | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 |
| $-\Delta H_{mx}$, кДж/моль | 24,74 | 44,86 | 56,41 | 55,27 | 54,49 |
| $a_{Pd}$ | 0,90 | 0,79 | 0,64 | 0,42 | 0,24 |



*Продолжение*

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $c_{Pd}$, % (ат.) | 40 | 30 | 20 | 10 |
| $-\Delta H_{mx}$, кДж/моль | 51,24 | 39,41 | 26,73 | 13,50 |
| $a_{Pd}$ | 0,12 | 0,08 | 0,06 | 0,03 |

*Палладий—марганец.* Метод э. д. с. [70], $t=1600$ °C:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Pd}$, % (ат.) | 82,2 | 67,3 | 54,6 | 43,7 | 34,0 |
| $-\Delta H_{mx}$, кДж/моль | 3,4 | 4,9 | 5,5 | 5,5 | 5,7 |
| $-\Delta S^E_{mx}$, Дж/(моль·град) | 0,5 | 0,7 | 0,8 | 0,8 | 0,7 |

*Продолжение*

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $c_{Pd}$, % (ат.) | 25,5 | 18,0 | 11,0 | 5,0 |
| $-\Delta H_{mx}$, кДж/моль | 4,4 | 3,5 | 2,4 | 4,3 |
| $-\Delta S^E_{mx}$, Дж/(моль·град) | 0,5 | 0,5 | 0,2 | 0,2 |

*Палладий—медь.* Метод эффузионный [131], $t=1500$ °C:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Pd}$, % (ат.) | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 |
| $a_{Pd}$ | 0,925 | 0,845 | 0,757 | 0,678 | 0,575 |

*Продолжение*

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $c_{Pd}$, % (ат.) | 40 | 30 | 20 | 10 |
| $a_{Pd}$ | 0,474 | 0,370 | 0,251 | 0,144 |

Метод э. д. с. [69], $t=1600$ °C:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Pd}$, % (ат.) | 84 | 58 | 40 | 20 | 6 |
| $\Delta G^E_{mx}$, кДж/моль | 0,56 | 0,83 | 0,95 | 0,65 | 0,24 |

*Палладий—никель.* Метод эффузионный [131], $t=1600$ °C:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Pd}$, % (ат.) | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 |
| $a_{Pd}$ | 0,900 | 0,805 | 0,720 | 0,642 | 0,550 |

*Продолжение*

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $c_{Pd}$, % (ат.) | 40 | 30 | 20 | 10 |
| $a_{Pd}$ | 0,470 | 0,384 | 0,273 | 0,144 |

Метод э. д. с. [69], $t=1600$ °C:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Pd}$, % (ат.) | 83 | 56 | 35 | 19 | 6 |
| $\Delta G^E_{mx}$, кДж/моль | 1,10 | 1,90 | 1,80 | 1,20 | 0,43 |

Метод калориметрический [132], $t=1600$ °С:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Pd}$, % (ат.) | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 |
| $\Delta H_{mx}$, кДж/моль | 0,16 | 0,30 | 0,61 | 0,75 | 0,81 |
| $a_{Pd}$ | 0,80 | 0,70 | 0,60 | 0,50 | 0,42 |

*Продолжение*

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $c_{Pd}$, % (ат.) | 40 | 30 | 20 | 10 |
| $\Delta H_{mx}$, кДж/моль | 0,67 | 0,70 | 0,46 | 0,18 |
| $a_{Pd}$ | 0,42 | 0,36 | 0,19 | 0,14 |

*Палладий—олово.* Метод эффузионно-торзионный [127], $t=1600$ °С:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Pd}$, % (ат.) | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 |
| $a_{Pd}$ | 0,856 | 0,667 | 0,442 | 0,163 | 0,072 |

*Продолжение*

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $c_{Pd}$, % (ат.) | 40 | 30 | 20 | 10 |
| $a_{Pd}$ | 0,032 | 0,016 | 0,002 | 0,01 |

*Палладий—свинец.* Метод эффузионный [133], $t=727$ °С:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Pd}$, % (ат.) | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 |
| $-H_{mx}$, кДж/моль | 18,0 | 25,2 | 26,4 | 25,7 | 24,4 |
| $-\Delta G_{mx}$, кДж/моль | 5,0 | 8,0 | 10,0 | 11,2 | 11,6 |
| $-\Delta S_{mx}$, Дж/(моль·град) | 11,8 | 15,8 | 16,2 | 15,7 | 14,6 |
| $-\Delta S^E_{mx}$, Дж/(моль·град) | 14,3 | 19,8 | 20,9 | 20,8 | 19,7 |
| $a_{Pd}$ при $t$, °С; | | | | | |
| 677 | 0,83 | 0,64 | 0,45 | 0,30 | 0,18 |
| 727 | 0,84 | 0,68 | 0,53 | 0,39 | 0,25 |
| 777 | 0,87 | 0,74 | 0,59 | 0,44 | 0,31 |

*Продолжение*

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $c_{Pd}$, % (ат.) | 40 | 30 | 20 | 10 |
| $-\Delta H_{mx}$, кДж/моль | 22,6 | 20,0 | 16,0 | 10,4 |
| $-\Delta G_{mx}$, кДж/моль | 11,2 | 10,0 | 8,0 | 5,0 |
| $-\Delta S_{mx}$, Дж/(моль·град) | 13,0 | 10,9 | 8,0 | 4,6 |
| $-\Delta S^E_{mx}$, Дж/(моль·град) | 17,9 | 15,0 | 11,4 | 6,5 |
| $a_{Pd}$ при $t$, °С: | | | | |
| 677 | 0,10 | 0,05 | 0,02 | 0,01 |
| 727 | 0,17 | 0,08 | 0,04 | 0,02 |
| 777 | 0,20 | 0,11 | 0,06 | 0,02 |



*Палладий—теллур.* Метод эффузионный [134], $t=900$ °С:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Pd}$, % (ат.) | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 |
| $-\Delta G_{mx}$, кДж/моль | 7,25 | 10,50 | 12,10 | 12,70 | 12,75 |
| $a_{Pd}$ | 0,737 | 0,526 | 0,397 | 0,303 | 0,230 |

*Продолжение*

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $c_{Pd}$, % (ат.) | 40 | 30 | 20 | 10 |
| $-\Delta G_{mx}$, кДж/моль | 12,10 | 11,10 | 9,04 | 6,15 |
| $a_{Pd}$ | 0,167 | 0,106 | 0,051 | 0,017 |

*Сплавы платины*

*Платина—железо.* Метод эффузионный [135], $t=1620$ °С:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Pt}$, % (ат.) | 60 | 50 | 40 | 30 | 20 | 10 |
| $a_{Fe}$ | 0,047 | 0,110 | 0,308 | 0,545 | 0,580 | 0,765 |

*Платина—кобальт.* Метод эффузионный [135], $t=1600$ °С:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Pt}$, % (ат.) | 60 | 50 | 40 | 32 | 30 | 20 |
| $a_{Co}$ | 0,060 | 0,150 | 0.350 | 0,500 | 0,530 | 0,760 |

*Платина—кремний, медь, олово.* Метод эффузионно-торзионный [127] (табл. 3.23).

*ТАБЛИЦА 3.23*

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПЛАТИНЫ В РАСПЛАВАХ Pt—Si, Pt—Cu, Pt—Sn

| Система, $t$, °С | $c_{Pt}$, % (ат.) | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 | 40 | 30 | 20 | 10 |
| Pt—Si, 1700 | 0,897 | 0,772 | 0,583 | 0,404 | 0,253 | 0,141 | 0,080 | 0,039 | 0,009 |
| Pt—Cu, 1600 | — | — | 0,643 | 0,475 | 0,304 | 0,165 | 0,063 | 0,018 | 0,007 |
| Pt—Sn, 1600 | — | 0,700 | 0,473 | 0,229 | 0,065 | 0,024 | 0,011 | 0,006 | 0,002 |

*Платина—медь.* Метод эффузионный [136], $t=1352$ °С:

| $c_{Pt}$, % (ат.) | $-\Delta G_{mx}$, кДж/моль | $-\Delta H_{mx}$, кДж/моль | $\Delta S_{mx}$, Дж/(моль·град) | $a_{Pt}$ |
|---|---|---|---|---|
| 10 | 8,67 | 8,17 | 0,31 | 0,008 |
| 26 | 15,38 | 13,93 | 0,89 | 0,089 |

*Платина—никель.* Метод эффузионный [135] $t=1600$ °С, [137] $t=1800$ °С:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Pt}$, % (ат.) | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 |
| $a_{Ni}$ при $t$, °С: | | | | | |
| 1600 | — | — | — | — | 0,20 |
| 1800 | 0,910 | 0,825 | 0,730 | 0,637 | 0,540 |

*Продолжение*

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $c_{Pt}$, % (ат.) . . . . . . | 40 | 30 | 20 | 10 |
| $a_{Ni}$ при $t$, °С: | | | | |
| 1600 . . . . . . . . . | 0,36 | 0,53 | 0,76 | — |
| 1800 . . . . . . . . . | 0,465 | 0,354 | 0,250 | 0,125 |

# 4 ФИЗИЧЕСКИЕ, МЕХАНИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

## 4.1. Кристаллическая структура

Металлы платиновой группы, золото и серебро относятся к переходным элементам, которые характеризуются высокой прочностью межатомной связи. Природа межатомной связи в первую очередь определяет кристаллическую структуру и физические свойства металлов и сплавов. Характер и сила межатомной связи в металлах и металлических фазах определяются энергетическим состоянием электронов в кристаллической решетке. Некоторые параметры благородных металлов приведены в табл. 4.1.

Благородные металлы обладают кристаллической структурой с наиболее плотной атомной упаковкой (координационное число 12); гексагональной плотноупакованной (г. п. у) и гранецентрированной кубической (г. ц. к.) (см. табл. 4.1). Кристаллические структуры и параметры атомов благородных металлов приведены по данным работ [9, 138—142]. Ниже приведены результаты изменения периода решетки золота в зависимости от температуры [140]:

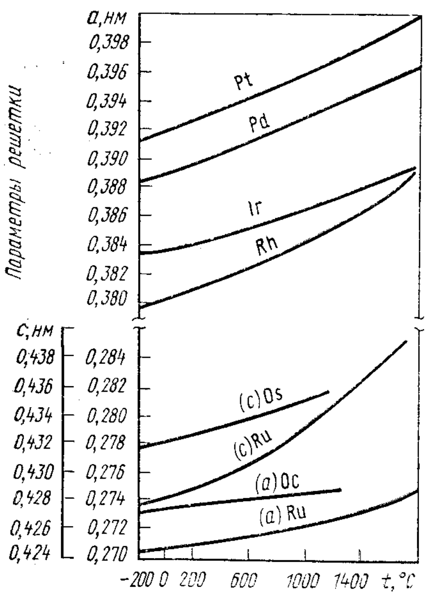



Рис. 4.1. Зависимость параметров решетки металлов платиновой группы от температуры



| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $t$, °С . . . . . | 17 | 51 | 99 | 143 | 204 |
| $a$, нм . . . . . | 0,40782 | 0,40798 | 0,40830 | 0,40854 | 0,40888 |
| $t$, °С . . . . . | 245 | 320 | 336 | 390 | 425 |
| $a$, нм . . . . . | 0,40915 | 0,40959 | 0,40972 | 0,41006 | 0,41033 |

Влияние температуры на периоды решетки платиновых металлов приведены на рис. 4.1 [140].

*Плотность.* Благородные металлы по плотности следует разделить на две группы: легкие и тяжелые. Плотность благородных металлов, полученная экспериментально и рассчитанная по [142], приведена в табл. 4.1.

## 4.2. Электронная структура и поверхность Ферми

Структура валентных электронных оболочек изолированных атомов благородных металлов приведена в табл. 4.1. Условия существования атома в решетке кристалла резко отличаются от условий, в которых находится изолированный атом, однако энергетические состояния электронов в периодическом поле кристалла возникают из энергетических состояний свободного атома. Дискретные уровни при сближении свободных атомов в кристалле размываются в широкие энергетические полосы — зоны Бриллюэна. Форма этих зон обусловлена кристаллической структурой.

Наиболее полное объяснение свойств металла можно получить с помощью представлений о поверхности Ферми, ее форме, площади, плотности состояний. Поверхность Ферми — это изоэнергетическая поверхность в пространстве квазиимпульсов, отделяющая заполненные электронные состояния от незаполненных. Форма и топологические особенности поверхности Ферми того или иного металла определяются взаимодействием электронных волн с атомными плоскостями кристалла (отражения Вульфа—Брэгга) и числом ковалентных электронов [9, 143]; экспериментальное построение поверхностей Ферми металлов основано на изучении ряда физических свойств (рис. 4.2). Некоторые экспериментальные методы построения различных параметров поверхности Ферми приведены в работе [143].

В приближении свободных электронов поверхности Ферми серебра и золота, которые подобно меди являются одновалентными г. ц. к. металлами, должны быть сферами, полностью помещающимися внутри зоны Бриллюэна. Однако следует ожидать, что поверхности Ферми серебра и золота, так же как и меди, будут существенно искажены и возникнет касание с гексагональными гранями зоны Бриллюэна. Существование открытых орбит как в серебре, так и в золоте было установлено в экспериментах по измерению магнитосопротивления (рис. 4.3); в результате оказалось, что модель поверхности Ферми, предложенная Пиппардом для меди, хорошо описывает эти поверхности для серебра и золота. Этот вывод в дальнейшем был подтвержден как для серебра, так и для золота предварительными результатами исследования эффекта де Гааза ван Альфена и несколькими измерениями поперечных размеров с помощью магнитоакустических геометрических осцилляций [143].

Хотя формы поверхностей Ферми меди, серебра и золота подобны, интересно проследить изменение величины искажений сферической поверхности Ферми для свободных электронов у этих металлов. Поверхность Ферми серебра менее всего отличается от сферы свободных элек-

ТАБЛИЦА 4.1

СТРУКТУРА БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ [9, 138–142]

| Свойство (параметр) | Рутений | Родий | Палладий | Серебро | Осмий | Иридий | Платина | Золото |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Атомный номер | 44 | 45 | 46 | 47 | 76 | 77 | 78 | 79 |
| Атомная масса | 101,07 | 102,9055 | 106,4 | 107,870 | 190,2 | 192,2 | 195,09 | 196,967 |
| Атомный объем, $10^{-6}$ м³/моль | 8,177 | 8,286 | 8,859 | 10,27 | 8,419 | 8,516 | 9,085 | 10,20 |
| Атомный радиус, нм | 0,134 | 0,134 | 0,137 | 0,144 | 0,135 | 0,1635 | 0,138 | 0,144 |
| Кристаллическая структура | Г. п. у. | Г. ц. к. | Г. ц. к. | Г. ц. к. | Г. п. у. | Г. ц. к. | Г. ц. к. | Г. ц. к. |
| Тип структуры | Mg (A3) | Cu (A1) | Cu (A1) | Cu (A1) | Mg (A3) | Cu (A1) | Cu (A1) | Cu (A1) |
| Параметры решетки, нм: *a* | 0,27054 | 0,38038 | 0,38895 | 0,40362 | 0,27342 | 0,38387 | 0,39224 | 0,40786 |
| *c* | 0,42825 | — | — | — | 0,43194 | — | — | — |
| *c/a* | 0,15820 | — | — | — | 0,15799 | — | — | — |
| Межатомное расстояние, нм | 0,26518<br>0,27073 | 0,26916<br>— | 0,27526<br>— | 0,2889<br>— | 0,26769<br>0,37395 | 0,27160<br>— | 0,27762<br>— | 0,2884 |
| Электронная конфигурация свободных атомов | $4d^7 5s^1$ | $4d^8 5s^1$ | $4d^{10}$ | $4d^{10} 5s^1$ | $5d^6 6s^2$ | $5d^7 6s^2$ | $5d^9 6s^1$ | $5d^{10} s^1$ |
| Электроотрицательность | 2,0 | 2,1 | 2,1 | 1,9 | 2,1 | 2,1 | 2,2 | 2,3 |
| Химическая валентность | III, IV, VI, VIII | III | II, IV | I—III | IV, VI, VIII | III, IV | II, IV | I, III |
| Ионный радиус, нм | 0,062 | 0,065 | 0,064 | 0,113 | 0,065 | 0,065 | 0,064 | 0,137 |
| Первый потенциал ионизации, В | 7,364 | 7,46 | 8,33 | 7,574 | 8,7 | 9 | 9,0 | 9,22 |
| Плотность при 20 °С, $10^{-3}$ кг/м³: эксперимент | 12,45 | 12,41 | 12,02 | 10,49 | 22,61 | 22,65 | 21,45 | 19,32 |
| расчет [142] | 12,366 | 12,419 | 12,01 | — | 22,59 | 22,572 | 21,473 | — |
| Нормальные окислительные потенциалы (н. в. э.) при 25 °С | +0,45 | +0,8 | +0,987 | +2—<br>+0,7994 | +0,85 | +1,15 | +1,2 | +1,41<br>+1,50<br>+1,68 |

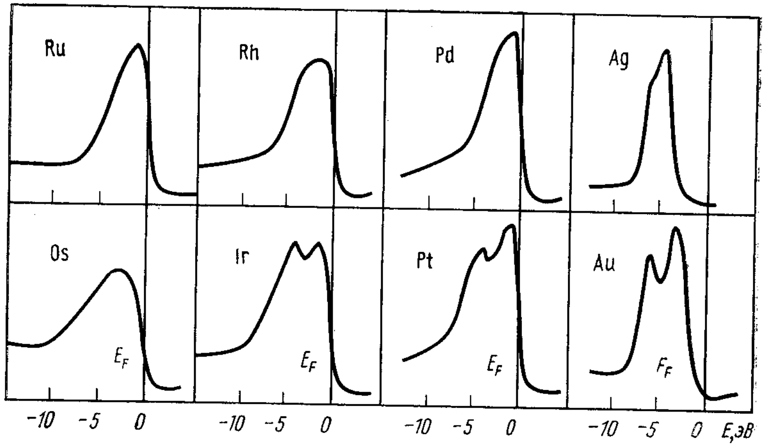



Рис. 4.2. Плотность состояний благородных металлов, полученная при измерении рентгеновской фотоэмиссии [143]

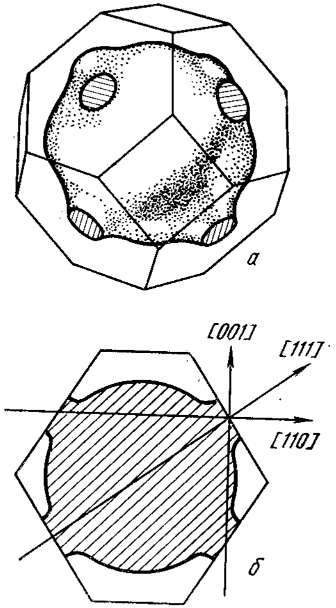



Рис. 4.3. Открытая поверхность Ферми золота, меди и серебра (*а*), сечение плоскостью (110) (*б*)

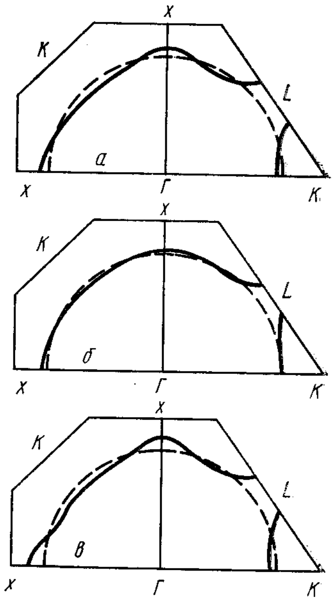



Рис. 4.4. Искажения поверхностей Ферми **меди** (*а*), серебра (*б*) и **золота** (*в*) [143]

тронов, поэтому следует ожидать, что радиус перешейка **в** серебре будет меньше, чем в меди и золоте, как это действительно имеет место (рис. 4.4).



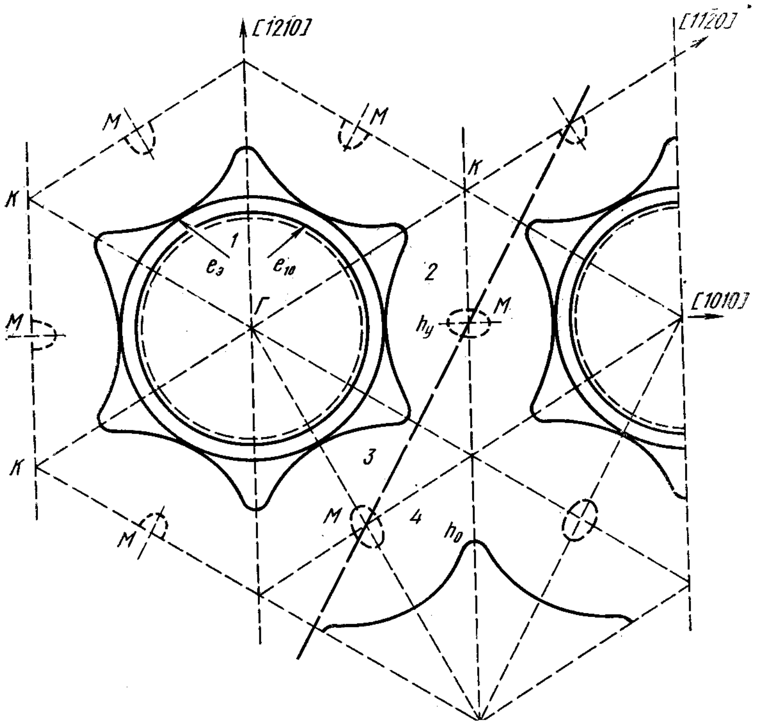



Рис. 4.5. Сечение плоскостью (0001) поверхности Ферми осмия:

*1* — электронная поверхность; *2* — дырочный эллипсоид (*M*); *3* — открытое орбитальное направление ($h_y$); *4* — открытая дырочная поверхность ($h_0$)

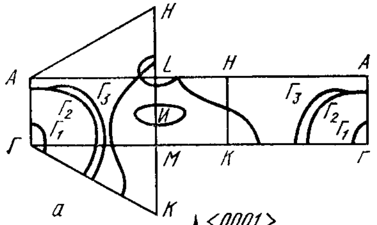
На основании исследования гальваномагнитных свойств монокристаллов осмия было сделано заключение, что электронная поверхность Ферми осмия является открытой и представляет собой сетку гофрированных цилиндров с гексагональной симметрией. Исследования эффекта де Гааза — ван Альфена подтвердили открытую поверхность Ферми осмия. На рис. 4.5 приведено центральное поперечное сечение плоскостью (0001) модели поверхности Ферми осмия на основе расчета энергетических полос и экспериментальных данных исследования эффекта де Гааза — ван Альфена [9, 143].

Поверхность Ферми рутения состоит из шести листов, сечения которых плоскостями симметрии зоны Бриллюэна показана на рис. 4.6. Объемная модель поверхности Ферми была построена в работе [144]. Из приведенных сечений видно, что имеются три замкнутые дырочные поверхности эллипсоидальной формы, центрированных в точках *L*, *U* и Г (лист $Г_1$) зоны Бриллюэна, и две замкнутые электронные поверхности с центром Г ($Г_2$ и $Г_3$). Кроме замкнутых поверхностей имеется открытая многосвязная дырочная поверхность, представляющая собой совокупность дырочных плоскостей, центрированных в точке *M* и соединенных друг с другом «шейками» *L* и *K*. Дырочные эллипсоиды, центрированные в точке *L*, лежат внутри шеек и касаются их поверхности в направлении *LA* зоны Бриллюэна. Число дырок внутри замк-

нутых дырочных листов $L$, $U$, Г и дырок, ограниченных открытой многосвязной поверхностью в пределах одной зоны Бриллюэна, равно числу электронов внутри замкнутых электронных листов $\Gamma_2$ и $\Gamma_3$. Результаты измерения гальваномагнитных свойств хорошо согласуются с предложенной моделью поверхности Ферми рутения. На основании эффекта де Гааза — ван Альфена предложена модель электронной поверхности Ферми закрытого типа родия (рис. 4.7). Теоретический расчет поверхности Ферми родия хорошо совпадает с экспериментальными данными. Теоретический расчет электронной структуры иридия, исследования эффекта де Гааза — ван Альфена и гальваномагнитных свойств на монокристаллах иридия показали, что иридий аналогично родию является некомпенсированным металлом, имеет замкнутую поверхность Ферми, состоящую из двух дырочных и двух электронных листов, причем разность объемов этих листов соответствует одному электрону на атом.

Теоретические расчеты и результаты измерения гальваномагнитных свойств и эффекта де Гааза — ван Альфена показали, что палладий и платина являются компенсированными металлами, поверхность Ферми которых состоит из двух дырочных и электронных листов. При этом электронная поверхность Ферми палладия закрыта аналогично поверхности родия (рис. 4.8) и иридия. Дырочная поверхность Ферми палладия открытая и имеет вид пространственной сетки дырочных цилиндров, направленных параллельно осям 4 порядка (рис. 4.8). Узкая дырочная полоса обеспечивает высокую плотность состояний палладия на уровне Ферми. Малое число носителей, связанных с замкнутой электронной поверхностью, и малая их скорость объясняют низкое значение электропроводности палладия. На основании исследования оптических свойств палладия [145] было подтверждено предположение, ранее высказанное в ряде работ, что структура энергетических полос палладия близка к структуре полос меди.

Электронная структура платины аналогична электронной структуре палладия. Модель поверхности Ферми и параметры Ферми платины



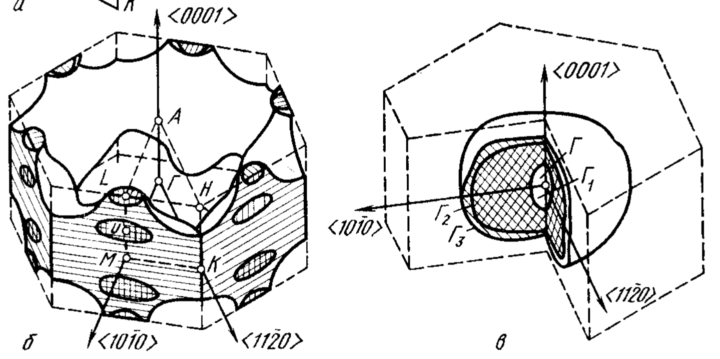




Рис. 4.6. Модель поверхности Ферми рутения [144]:

*а* — центральные сечения в основных направлениях зоны Бриллюэна; *б* — многосвязный открытый дырочный лист и замкнутые дырочные эллипсоиды $L$ и $U$; *в* — дырочный $\Gamma_1$ и электронные $\Gamma_2$ и $\Gamma_3$ листы



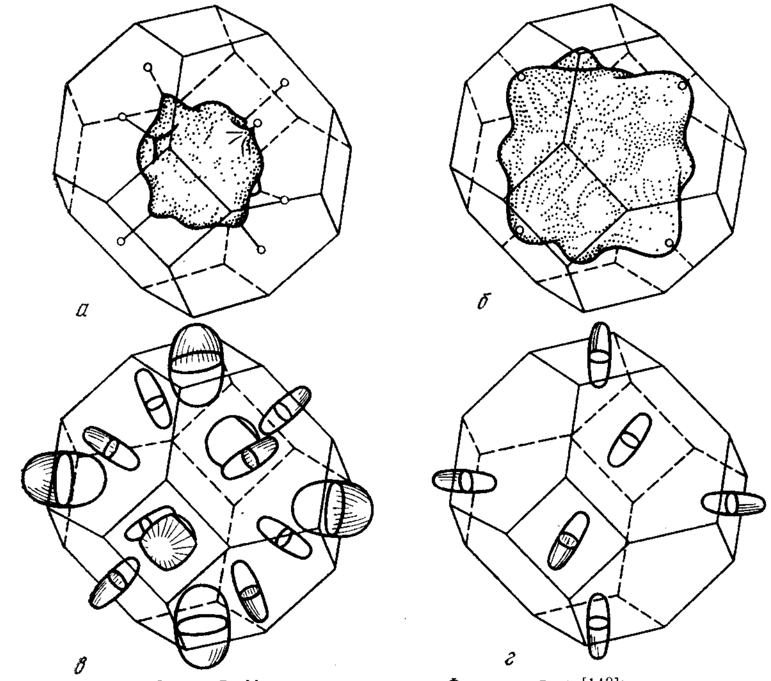



Рис. 4.7. Модель поверхности Ферми родия [143]:

*а* и *б* — электронные поверхности; *в* и *г* — дырочные карманы

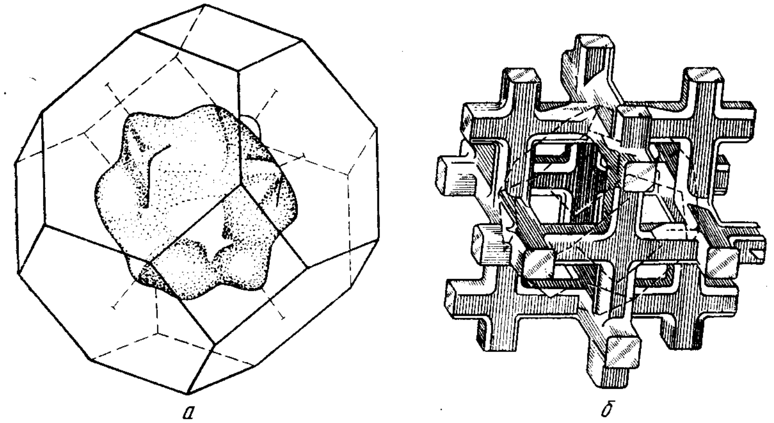



Рис. 4.8. Модель поверхности Ферми палладия [9, 143, 145]:

*а* — электронная поверхность; *б* — дырочная поверхность

приводятся на основании теоретических расчетов, исследования эффекта де Гааза — ван Альфена, изучения гальванических и оптических свойств [143].

*ТАБЛИЦА 4.2*

# ИЗОТОПЫ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

| Изотоп | Распространенность, % | Спин, $h/2\pi$; четность, (+) (—) | Тип распада | Период полураспада | Энергия излучения, МэВ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | частиц | γ-лучей |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| $^{94}$Ru | — | — | Е.з. | ~57 мин | — | — |
| $^{95}$Ru | — | — | Е.з., β+ | 1,65 ч | 1,2 | 0,0145; 0,340; 0,640; 1,110 |
| $^{96}$Ru | 5,7 | — | — | — | — | — |
| $^{97}$Ru | — | — | Е.з. | 2,44 сут | — | См. схему распада на рис. 4.9 |
| $^{98}$Ru | 2,2 | — | — | — | — | — |
| $^{99}$Ru | 12,8 | 5/2+ | — | — | — | — |
| $^{100}$Ru | 12,7 | — | — | — | — | — |
| $^{101}$Ru | 17,0 | 5/2+ | — | — | — | — |
| $^{102}$Ru | 31,3 | — | — | — | — | — |
| $^{103}$Ru | — | — | β− | 39,8 сут | 0,128 (28%), 0,202 (70%), 0,374 (1 %), 0,695 (1 %) | 0,498 + другие (слаб.) |
| $^{104}$Ru | 18,3 | — | — | — | — | — |
| $^{105}$Ru | — | — | β− | 4,5 ч | 1,150 | См. схему распада на рис. 4.9 |
| $^{106}$Ru | — | — | β− | 1,0 год | 0,0392 | — |
| $^{107}$Ru | — | — | β− | 4 мин | ~4 | — |
| $^{108}$Ru | — | — | — | ~4 мин | — | — |
| $^{96}$Rh | — | — | — | 11 мин | — | — |
| $^{97}$Rh | — | — | — | 31 мин | — | — |
| $^{98}$Rh | — | — | β+ | 8,7 мин | 2,5 | 0,65 |
| $^{99}$Rh | — | — | β+ | 4,7 ч | 0,74 | 0,335; 0,615; 0,89; 1,26; 1,41 |
| $^{100}$Rh | — | — | Е.з. (95 %) | 20,8 ч (5%) | 0,15 (0,06 %), 2,62 (45 %), 0,54 (3,6 %), 1,26 (13 %), 2,07 (39 %) | См. схему распада на рис. 4.9 |
| $^{101}$Rh | — | — | Е.з. | 4,7 сут | — | 0,300; 0,148 |
| $^{101}$Rh | — | — | — | ~5 лет | — | 0,125; 0,190 |
| $^{102}$Rh | — | — | β−, β+ | 210 сут | 1,0 [β−]; 1,1 [β+] | 0,125; 0,200; 0,475; 0,685; 0,72; 0,79; 1,08 |
| $^{103m}$Rh | — | — | И.п. | 57 мин | — | 0,040 |
| $^{103}$Rh | 100 | 1/2— | — | — | — | — |
| $^{104m}$Rh | — | — | И.п. (~100 %); β−(0,14 %) | 4,3 мин<br>— | 0,3; 0,48<br>— | 0,052; (0,556; 0,745; 0,78; 0,93; 1,34; 1,53) |
| $^{104}$Rh | — | — | β− | 44 с | 2,44 (98 %) | 0,556; 1,24 |
| | — | — | — | — | 1,88 (1,85 %) | — |
| | — | — | — | — | 0,64 (0,11 %) | — |
| $^{105m}$Rh | — | — | И.п. | 45 с | — | 0,130 |
| $^{105}$Rh | — | — | β− | 36,5 ч | 0,56 (35 %); 0,247 (65 %) | См. схему распада на рис. 4.9 |
| $^{106}$Rh | — | — | β- | 30 с | 3,53 (68 %); 3,1 (11 %); 2,44 (12 %); 2,0 (3 %), другие (6 %) | То же |
| $^{107}$Rh | — | — | β− | 24 мин | 1,5 | 0,315; 0,400; 0,580; 0,680 |
| $^{109}$Rh | — | — | β− | <1 ч | — | — |
| $^{98}$Pd | — | — | — | 17 мин | — | 0,132 |
| $^{99}$Pd | — | — | β+ | 22 мин | 22,0 | 0,14; 0,275; 0,42; 0,67 |
| $^{100}$Pd | — | — | Е.з. | 4,0 сут | — | 0,09; 1,8 |
| $^{101}$Pd | — | — | Е.з.(90 %); β+(10 %) | 8,5 сут | 0,58 | 0,288; 0,59; 0,72; 1,19; 1,28 |
| $^{102}$Pd | 0,8 | — | — | — | — | — |
| $^{103}$Pd | — | — | Е.з. | 17,0 сут | — | См. схему распада на рис. 4.9 |
| $^{104}$Pd | 9,3 | — | — | — | — | — |
| $^{105m}$Pd | — | — | И.п. | ~23 с | — | 0,20 |
| $^{105}$Pd | 22,6 | 5/2+ | — | — | — | — |
| $^{106}$Pd | 27,2 | — | — | — | — | — |
| $^{107}$Pd | — | — | β− | $7\cdot10^6$ лет | ~0,04 | — |
| $^{108}$Pd | 26,8 | — | — | — | — | — |
| $^{109m}$Pd | — | — | И.п. | 4,8 мин | — | 0,173 |

*Продолжение табл. 4.2*

| Изотоп | Распространенность | Спин, $h/2\pi$; четность, (+) (−) | Тип распада | Период полураспада | Энергия излучения, МэВ: частиц | Энергия излучения, МэВ: γ-лучей |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| $^{109}$Pd | — | — | β− | 113,6 ч | 0,961 | См. схему распада на рис. 4.9 |
| $^{110}$Pd | 13,5 | — | — | — | — | — |
| $^{111m}$Pd | — | — | И.п. (75 %); β− (25 %) | 5,5 ч | — | 0,16; 1,77 |
| $^{111}$Pd | — | — | β− | 22 мин | 2,13 | 0,38; 0,56; 0,65; 0,73 |
| $^{112}$Pd | — | — | β− | 21 ч | 0,28 | 0,0185 |
| $^{113}$Pd | — | — | — | 1,5 ч | — | — |
| $^{102}$Ag | — | — | — | 16 мин | — | — |
| $^{103}$Ag | — | — | β+ | 59 мин | 1,3 | 0,554; 0,764 |
| $^{104}$Ag | — | — | β+ | 27 мин | 2,70 | 0,118; 0,556; 0,148; 0,179 |
| $^{105}$Ag | — | — | Е.з. | 40 сут | — | См. схему распада на рис. 4.9 |
| $^{106}$Ag | — | — | β+ | 24 мин | 1,96 (83 %); 1,45 (17 %) [β+] 0,36 [β−] | 0,512 |
| $^{106}$Ag | —<br>— | —<br>— | β− (<1 %)<br>Е.з. | —<br>8,6 сут | — | —<br>См. схему распада на рис. 4.9 |
| $^{107m}$Ag | — | — | И.п | 44,3 с | — | 0,094 |
| $^{107}$Ag | 51,35 | 1/2− | — | — | — | — |
| $^{108}$Ag | — | 1+ | β− (98,5 %); Е.з. (1,5 %); β+ (мало) | 2,3 мин | 1,15 (1 %); 1,77 (99 %) | См. схему распада на рис. 4.9 |
| $^{109m}$Ag | — | — | И.п. | 39,2 с | — | 0,0875 |
| $^{109}$Ag | 48,65 | 1/2− | — | — | — | — |
| $^{110m}$Ag | — | — | β− | 270 сут | 0,087 (58 %); 0,530 (35 %); 2,12 (3 %); 2,86 (3 %) | См. схему распада на рис. 4.9 |
| $^{110}$Ag | — | — | β− | 24,2 с | 2,24 (60 %); 2,82 (40 %) | 0,66; 0,9 (слаб.) |
| $^{111m}$Ag | — | — | — | <5 мин | — | — |
| $^{111}$Ag | — | — | β− | 7,5 сут | 1,04 (91 %); 0,80 (1 %); 0,70 (8 %) | См. схему распада на рис. 4.9 |
| $^{112}$Ag | — | — | β− | 3,20 ч | 1,0 (15 %); 2,7 (20 %); 3,5 (40 %); 4,1 (25 %) | Сложная |
| $^{113}$Ag | — | — | β− | 5,3 ч | 20 | — |
| $^{114}$Ag | — | — | β− | 2 мин | Жесткие | — |
| $^{115}$Ag | — | — | — | 20 мин | ~3 | — |
| $^{182}$Os | — | — | Е.з. | 24 ч | — | — |
| $^{183}$Os | — | — | Е.з. | 12 ч | — | 0,3; 1,6 |
| $^{184}$Os | 0,018 | — | — | — | — | — |
| $^{185}$Os | — | — | Е.з. | 97 сут | — | См. схему распада на рис. 4.9 |
| $^{186m}$Os | — | — | И.п. | $8\cdot10^{10}$ с | — | 0,137 |
| $^{186}$Os | 1,59 | — | — | 35 ч | — | — |
| $^{187}$Os | 1,64 | — | — | — | — | — |
| $^{188}$Os | 13,3 | — | — | — | — | — |
| $^{189}$Os | 16,1 | 3/2 | — | — | — | — |
| $^{190m?}$Os | — | — | — | 6 ч | — | — |
| $^{190m}$Os | — | — | — | 10 мин | — | 0,186; 0,356 |
| $^{190}$Os | 26,4 | — | — | — | — | 0,401; 0,56; 0,62 |
| $^{191m}$Os | — | 3/2 | И.п. | 14 ч | — | 0,742 |
| $^{191}$Os | — | 9/2− | β− | 15 сут | 0,143 | См. схему распада на рис. 4.9 |
| $^{192}$Os | 41,0 | — | — | — | — | — |
| $^{193}$Os | — | — | β− | 30,6 ч | 1,10 | См. схему распада на рис. 4.9 |
| $^{194}$Os | — | — | β− | 700 сут | — | — |
| $^{187}$Ir | — | — | Е.з. (>99 %); β+ (0,2 %): | 11,8 ч | 2,2 | 0,135; 0,3; 0,435 |
| $^{188}$Ir | — | — | Е.з. (>99 %) β+ (0,3 %) | 41,5 ч | 2,0 | 0,15; 0,475; 0,625 |
| $^{189}$Ir | — | — | | — | — | — |
| $^{190m}$Ir | — | — | — | 11 сут | — | 0,135; 0,245 |

| Изотоп | Распространенность, % | Спин, $\hbar/2\pi$, четность, (+) (−) | Тип распада | Период полураспада | Энергия излучения, МэВ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | частиц | γ-лучей |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| $^{190}Ir$ | — | — | β+, Е.з. | 3,2 ч | 1,7 | См. схему распада на рис. 4.9 |
| $^{191m}Ir$ | — | — | Е.з. | 11 сут | — | То же |
| $^{191}Ir$ | — | — | — | 4,9 с | — | — |
| $^{192m}Ir$ | 38,5 | 3/2+ | И.п. | — | — | 0,057 |
| $^{192}Ir$ | — | — | β− (96,5 %) | 1,42 мин | 0,673 (50 %) | См. схему распада на рис. 4.9 |
| | — | — | Е.з. (3,5 %) | 74,37 сут | 0,537 (42 %); 0,257 (7,5 %); 0,10 (<0,5 %) | |
| $^{193m}Ir$ | — | — | И.п. | $5{,}7\cdot10^{-9}$ | — | 0,065 |
| $^{193}Ir$ | 61,5 | 3/2+ | — | — | — | — |
| $^{194}Ir$ | — | — | β− | 19 ч | 0,43 (8%); 0,975 (9,7%); 1,905 (15%); 2,236 (66%) | Сложная от 0,29 до 2,04 |
| $^{195}Ir$ | — | — | β− | 2,3 ч | 1,2; 2,1 | 0,42; 0,66; 0,88 |
| $^{196}Ir$ | — | — | β− | 9,7 сут | ~0,08 | 0,58; 0,76 |
| $^{197}Ir$ | — | — | β− | 7 мин | 1,65; 0,6 | — |
| $^{198}Ir$ | — | — | β− | 50 с | 3,6 | 0,78 |
| $^{187}Pt$ | — | — | — | 2,5 ч | — | — |
| $^{188}Pt$ | — | — | — | 10 сут | — | 0,195; 0,275; 0,40 |
| $^{189}Pt$ | — | — | — | 10,5 ч | — | 0,14; 0,55 |
| $^{190}Pt$ | 0,012 | — | α | $9{,}6\cdot10^{11}$ лет | 3,3 | — |
| $^{191}Pt$ | — | — | Е.з. | 3,0 сут | — | 0,083; 0,096; 0,173 |
| $^{193m}Pt$ | 0,78 | — | И.п. | 3,4 сут | — | 0,135 |
| $^{194}Pt$ | 32,8 | 0 | — | — | — | — |
| $^{195m}Pt$ | — | 13/2+ | И.п | 3,5 сут | — | См. схему распада на рис. 4.9 |
| $^{195}Pt$ | 33,7 | 1/2− | — | — | — | — |
| $^{196}Pt$ | 25,4 | 0 | — | — | — | — |
| $^{197m}Pt$ | — | — | И.п. | 78 мин | — | 0,337 |
| $^{197}Pt$ | — | — | β− | 18 ч | 0,670 | См. схему распада на рис. 4.9 |
| $^{198}Pt$ | 7,23 | — | — | — | — | — |
| $^{199}Pt$ | — | — | β− | 29 мин | ~1,2 | Сложная от 0,07 до 0,96 |
| Pt | — | — | β− | 82 сут | 0,5 | 0,6 |
| $^{183}Au$ | — | — | Е.з., β+; α (0,01 %) | 4,3 мин | 5,07 [a] | — |
| $^{187}Au$ | — | — | — | 15 мин | — | — |
| $^{188}Au$ | — | — | — | 10 мин | — | — |
| $^{189}Au$ | — | — | — | 42 мин | — | 0,135; 0,290 |
| $^{191}Au$ | — | — | — | 3 ч | — | 0,14; 0,3; 0,39; 0,48; 0,6 |
| $^{192}Au$ | — | — | Е.з., β+ | 4,8 ч | ~1,9 | Сложная от 0,13 до 1,6 |
| $^{193}Au$ | — | — | — | 3,9 с | — | 0,0324; 0,2573; 0,2898 |
| | — | — | Е.з. | 17,4 ч | — | Сложная от 0,1 до 0,4 |
| $^{194}Au$ | — | — | Е.з. 97 %; β+ (3 %) | 39,5 ч | 1,8 | 0,291; 0,328; 0,466; 1,48; 2,1 |
| $^{195m}Au$ | — | — | И.п. | 0,5 мин | — | 0,56; 0,259 |
| $^{195}Au$ | — | 3/2+ | Е.з. | 185 сут | — | См. схему распада на рис. 4.9 |
| $^{196}Au$ | — | — | Е.з. или и.п. | 14 ч | — | То же |
| $^{196}Au$ | — | — | Е.з. (88 %): β− (12 %) | 5,55 сут | 0,27 | » |
| $^{197m}Au$ | — | — | И.п. | 7,4 с | — | » |
| $^{197}Au$ | 100 | 3/2+ | — | — | — | — |
| $^{198}Au$ | — | 2 | β− | 2,69 сут | 0,963 (99 %); 0,290 (1 %); 1,37 (0,01) | См. схему распада на рис. 4.9 |
| $^{199}Au$ | — | — | β− | 3,15 сут | 0,47 (4 %); 0,443 (73 %); 0,291 (23 %) | То же |
| $^{200}Au$ | — | — | β− | 48 мин | 2,2 | 1,13; 0,39 |
| $^{201}Au$ | — | — | β− | 26 мин | 1,5 | 0,55 |
| $^{202,204}Au$ | — | — | β− или и.п. | 25 с | — | — |
| $^{203}Au$ | — | — | β− | 55 с | 1,9 | 0,69 |

Примечания: *m* — изомерные состояния ядер; и. п. — изомерный период; с. д. — самопроизвольное (спонтанное) деление (см. рис. 4.9); Е. з. — захват орбитальных электронов.

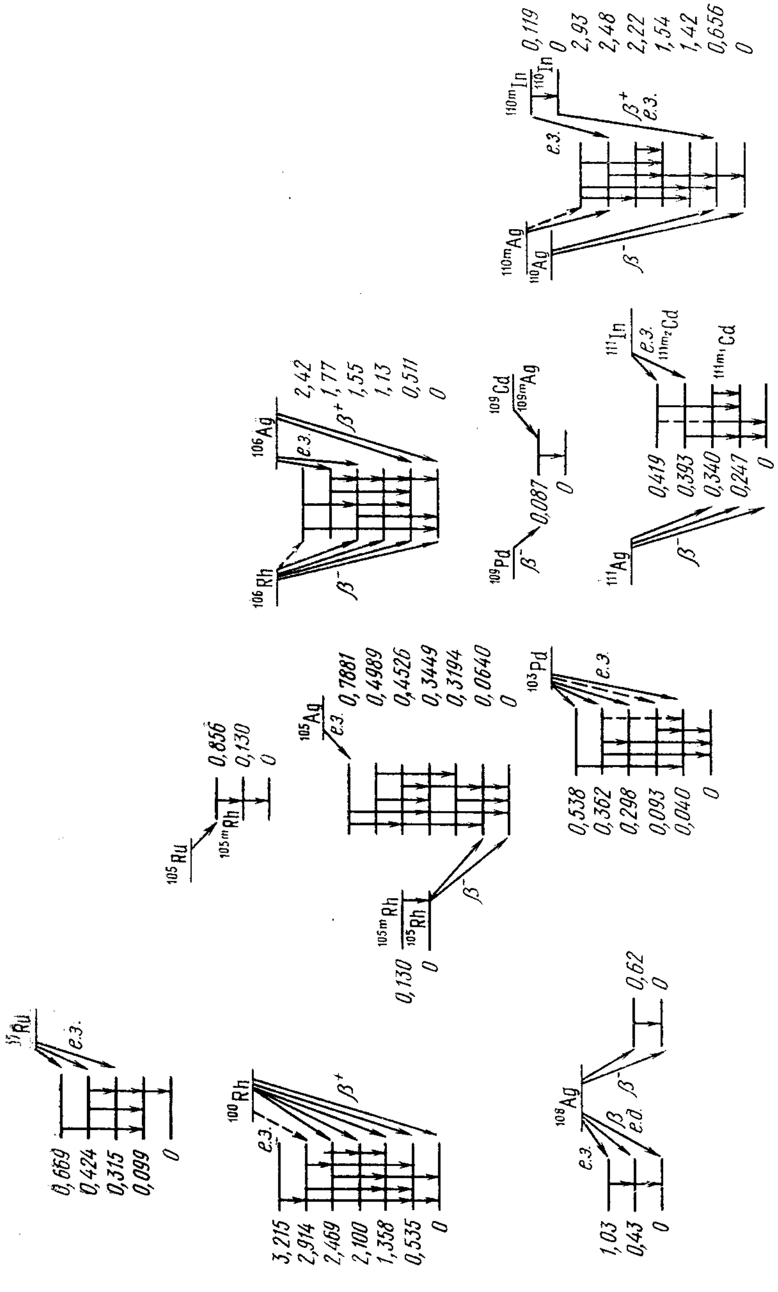
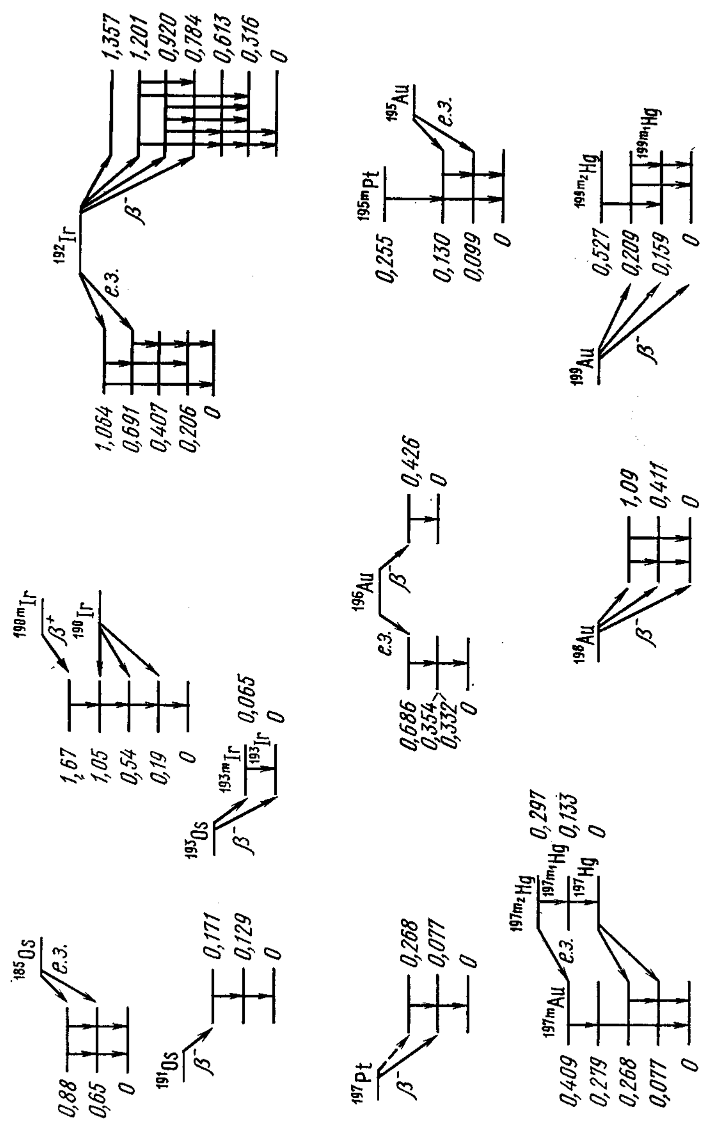



Рис. 4.9. Схемы распада изотопов благородных металлов





## 4.3. Ядерные свойства

Ядерная физика — основа ядерной энергетики, производства и техники применения радиоизотопов, радиоактивационных процессов и т. д. В данном разделе справочника приведены данные по свойствам атомных ядер благородных металлов, известным изотопам и их сечениям поглощения нейтронов, что очень важно при выборе различных конструкционных материалов для реакторов. Кроме того, изотопы ряда металлов, в том числе и платиновых, могут быть нежелательными примесями, так как часто они являются конечным продуктом распада тяжелых ядер элементов.

Изотопы благородных металлов приведены в табл. 4.2 по данным [146—147].

На рис. 4.9 схематически показан распад ядер для некоторых сложных случаев.

Сечения взаимодействия тепловых нейтронов с благородными металлами приведены в табл. 4.3 по данным [147]. Сечения поглощения ($\sigma_a$) приведены для скорости нейтрона 2200 м/с. В качестве сечений рассеяния приведены величины $S$ и $\sigma_b$.

*ТАБЛИЦА 4.3*

СЕЧЕНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТЕПЛОВЫХ НЕЙТРОНОВ

| Изотоп (%, $T_{1/2}$) | $\sigma_a$, барн, при 2200 м/с | $S$, барн | $\sigma_b$, барн |
|---|---|---|---|
| Ru | 2,46±0,12 | — | 6,6±0,5 |
| $^{96}$Ru (5,7) | 10±4*Мб | — | — |
| $^{102}$Ru (31,3) | 1,2±0,3* | — | — |
| $^{104}$Ru (18,3) | 0,7±0,2* | — | — |
| $^{103}$Ru (100) | 150±7 | 4,5±0,5 (+) | 5,6±1,0 |
| Pd | 8,0±1,5* | 5,0±0,3 (+) | 4,8±0,3 |
| $^{102}$Pd (0,8) | 4,8±1,5* | — | — |
| $^{108}$Pd (26,7) | 12±3* | — | — |
| $^{110}$Pd (13,5) | 0,3±0,1* | — | — |
| Ag | 62±2 | 4,6±0,3 (+) | 6,5±0,5 |
| $^{107}$Ag (51,35) | 30±2 | 8,7±0,5 (+) | 10±2 |
| $^{109}$Ag (48,65) | 84±7 | 2,3±0,2 (+) | 6±1 |
| Os | 14,7±0,7 | — | 15±2 |
| $^{184}$Os (0,018) | 200* | — | — |
| $^{190}$Os (26,4) | 8±3* | — | — |
| $^{192}$Os (41,0) | 1,6±0,4* | — | — |
| $^{193}$Os (31ч) | 60±20* | — | — |
| Ir | 430±20 | — | — |
| $^{191}$Ir (38,5) | 960±250* | — | — |
| $^{193}$Ir (61,5) | 130±30* | — | — |
| Pt | 8,1±0,4 | 11,2±0,7 (+) | 12±1 |
| $^{192}$Pt (0,78) | 90±40* | — | — |
| $^{196}$Pt (25,4) | 1,1±0,3* | — | — |
| $^{198}$Pt (7,2) | 3,9±0,8* | — | — |
| $^{197}$Au (100) | 98,0±1,0 | 7,3±0,1 (+) | — |
| $^{198}$Au (2,7 сут) | 35000±10000* | — | — |

* Сечения активации.



## 4.4. Тепловые свойства

### 4.4.1. Температуры и теплоты плавления, температуры кипения и теплоты сублимации

*Температуры плавления* [148—153]

В настоящее время температуры и теплоты плавления золота, серебра и платины определены для металлов, содержащих менее 0,01 % примесей. Для родия, иридия и рутения наиболее достоверные данные [151, 152] относятся к металлам, содержащим 0,03, 0,05 и 0,02 % примесей соответственно. Погрешность определения температуры плавления золота и серебра достаточно мала (несколько десятых градусов), для рутения, родия и иридия указана в табл. 4.4, для палладия, платины около 10 К, а для осмия точных данных нет.

*ТАБЛИЦА 4.4*

ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ, КИПЕНИЯ, ТЕПЛОТЫ ПЛАВЛЕНИЯ И СУБЛИМАЦИИ

| Металл | $T_{пл}$, К | $Q_{пл}$, кДж/моль | $T_{кип}$, К | $Q_{субл}$, кДж/моль |
|---|---|---|---|---|
| Ag | 1235,08 | 11,3 | 2400 | 284,6 |
| Au | 1337,58 | 12,5 | 3150 | 368,4 |
| Ru | 2607±10 | 38,3 | 4350 | 647,4 |
| Os | 3320 | 31,8 | 5300 | 783,3 |
| Rh | 2237±6 | 27,3±0,85 | 3900 | 560,9 |
| Ir | 2707±7 | 41,0 | 4850 | 662,1 |
| Pd | 1827 | 16,9 | 3150 | 371,9 |
| Pt | 2045 | 22,5 | 4100 | 563,4 |

### 4.4.2. Теплоемкость

Теплоемкость серебра, золота и платины, как правило, определяют на образцах металлов, содержащих менее 0,01 % примесей. Остальных благородных металлов — на образцах, содержащих несколько сотых процента (до 0,1 %) примесей. В первом приближении при средних и высоких температурах влияние примесей на теплоемкость подчиняется правилу аддитивности. Погрешность измерения теплоемкости ниже 300 К обычно составляет 1—2 %, в диапазоне 300—1000 К — 2—3 %, при более высоких температурах — 5 %, вблизи точки плавления она может достигать 10 %. Температурные зависимости теплоемкости приведены на рис. 4.10 и в табл. 4.5.

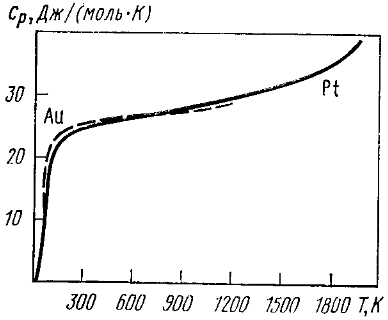



Рис. 4.10. Температурная зависимость теплоемкости $c_p$ платины и золота

В табл. 4.6 приведены данные следующих работ.

До $T=250$ К данные [153]. Для серебра при $T>250$ К данные [148—150, 153, 154]. Для золота

при $T>250$ K данные [153—156 с учетом 148, 149], усредненные методом наименьших квадратов. Для рутения при $T<1000$ K данные [148—153], усредненные методом наименьших квадратов; при $T>1000$ K—[151, 152, 157]. Для родия усредненные данные [148—153]. Для осмия — [148—150, 153]. Для иридия при $T<1600$ K усредненные данные [148, 153], при $T>1600$ K данные [151, 152]. Для палладия в основном данные [158], усредненные с данными [148—150, 153]. Для платины при $T=1200$ K усредненные данные [148—150, 153, 158], при $T>1200$ K данные [159—161].

*ТАБЛИЦА 4.5*

ТЕПЛОЕМКОСТЬ [$C_p$, Дж/(моль·К)] БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

| *T*, K | Ag | Au | Ru | Os | Rh | Ir | Pd | Pt |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 20 | 1,72 | 3,21 | 0,17 | — | 0,28 | 0,39 | 0,97 | 1,51 |
| 40 | 8,39 | 11,20 | 1,88 | — | 2,74 | 4,33 | 5,42 | 7,45 |
| 80 | 17,9 | 19,63 | 10,04 | — | 11,79 | 14,4 | 15,01 | 17,15 |
| 150 | 23,0 | 23,49 | 18,91 | — | 20,17 | 21,5 | 22,15 | 23,10 |
| 250 | 25,1 | 24,92 | 23,80 | — | 24,05 | 24,6 | 25,31 | 25,76 |
| 298 | 25,4 | 25,2 | 24,0 | 24,8 | 25,1 | 25,1 | 26,0 | 25,9 |
| 400 | 25,8 | 25,7 | 24,5 | 25,1 | 26,4 | 25,8 | 26,5 | 26,3 |
| 600 | 27,0 | 26,6 | 25,6 | 25,9 | 28,2 | 27,1 | 27,2 | 27,0 |
| 800 | 28,4 | 27,6 | 26,8 | 26,7 | 29,9 | 27,9 | 28,1 | 28,1 |
| 1000 | 30,1 | 28,8 | 28,2 | 27,4 | 31,6 | 28,9 | 29,5 | 29,3 |
| 1200 | 32,3 | 30,2 | 29,8 | 28,2 | 33,4 | 30,2 | 31,0 | 30,6 |
| 1400 | — | — | 32,0 | 28,9 | 35,1 | 31,7 | 32,6 | 31,9 |
| 1600 | — | — | 34,5 | 29,7 | 36,8 | 33,4 | 34,5 | 33,4 |
| 1800 | — | — | 37,5 | 30,5 | 38,5 | 35,4 | 36,5 | 35,6 |
| 2000 | — | — | 41,0 | 31,2 | 40,2 | 37,6 | — | 39,3 |
| 2200 | — | — | 42,2 | — | 41,9 | 40,0 | — | — |
| 2400 | — | — | 48,5 | — | — | 42,7 | — | — |
| 2600 | — | — | 52,5 | — | — | 45,5 | — | — |

### 4.4.3. Температуропроводность

В твердых телах температуропроводность определяют по формуле:

$$a=\lambda/C_p\,d.$$

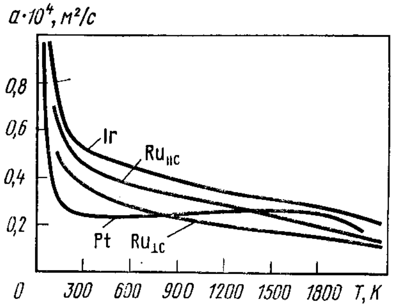



Рис. 4.11. Температурные зависимости коэффициентов температуропроводности $a$ платины, рутения и иридия

Температуропроводность при низких температурах достаточно сильно зависит от содержания примесей и других дефектов металла. Ниже 20 °С прямых измерений практически не проводилось и данные получены расчетом по результатам измерений теплопроводности, теплоемкости и плотности. Обзор методов измерения и результатов выше 300 K можно найти в работах [159, 162]. Температурные зависимости температуропроводности благородных металлов приведены в табл. 4.4, 4.6 и 4.7 и на рис. 4.11.



В табл. 4.7 приведены результаты следующих работ.

*Серебро:* данные ниже 150 K рассчитаны для образца с $\rho_{4,2K}=0,000621$ мкОм·см; погрешность 4 % при средних температурах и 7 % ниже 100 K и выше 1000 K [162]. *Золото*: данные ниже 80 K рассчитаны для образцов с $\rho_{4,2K}=0,0055$ мкОм·см; погрешность 5 % при средних температурах и 7 % ниже 80 K и выше 1200 K. *Рутений*: для поликристалла ниже 80 K данные рассчитаны для образца с $\rho_{4,2K}=0,0158$ мкОм·см, погрешность 12 % [163]; от 200 до 600 K приведены усредненные данные [157] и [163]; в работе [157] отношение $\rho_{293K}/\rho_{4,2K}=r=600$; в работе [163] для поликристалла $r=388$, для монокристалла $r=94$ ($\perp c$), $r=76,5$ ($\parallel c$); от 200 до 600 K погрешность составляет примерно 5 %, от 800 до 2400 K — 4 % [157, 159]. *Родий*: ниже 100 K данные для образца с $\rho_{4,2K}=0,0084$ мкОм·см, погрешность 12 % [162], от 100 до 600 K усредненные данные [162, 163] для образца с $r=100$, погрешность около 7 %; выше 800 K данные [159] для образца, содержащего 0,3 % примесей (из них 0,25 % Ir), погрешность 4 % до 2000 K и 6 % при более высоких температурах. *Палладий:* ниже 300 K данные рассчитаны для образца с $\rho_{4,2K}=0,0123$ мкОм·см, погрешность оценивается в 13 %; от 300 до 700 K погрешность составляет примерно 7 % [162]; от 700 до 1800 K данные относятся к образцу с $r=300$, а погрешность составляет около 4 % [159].

В табл. 4.8 приведены результаты следующих работ.

*ТАБЛИЦА 4.6*

ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТЬ ($a\cdot10^4$, м²/с) СЕРЕБРА, ЗОЛОТА, РУТЕНИЯ, РОДИЯ, ПАЛЛАДИЯ

| *T*, K | Ag | Au | Ru | | | Rh | Pd |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | поликристалл | $\perp c$ | $\parallel c$ | | |
| 20 | 309 | 48,3 | 1010 | — | — | 1080 | 52,6 |
| 40 | 12,7 | 4,63 | 44,0 | — | — | 32,7 | 2,78 |
| 80 | 2,68 | 1,73 | 1,8 | — | — | 1,69 | 0,476 |
| 100 | 2,27 | 1,55 | 1,01 | — | — | 1,01 | 0,377 |
| 150 | 1,92 | 1,40 | 0,559 | — | — | 0,646 | 0,289 |
| 200 | 1,81 | 1,35 | 0,450 | 0,42 | 0,55 | 0,562 | 0,261 |
| 250 | 1,76 | 1,31 | 0,417 | 0,39 | 0,49 | 0,522 | 0,249 |
| 273 | 1,75 | 1,30 | 0,410 | 0,38 | 0,47 | 0,510 | 0,246 |
| 300 | 1,74 | 1,28 | 0,403 | 0,37 | 0,46 | 0,499 | 0,245 |
| 400 | 1,70 | 1,23 | 0,389 | 0,33 | 0,40 | 0,465 | 0,246 |
| 600 | 1,61 | 1,15 | 0,356 | 0,29 | 0,37 | 0,402 | 0,249 |
| 800 | 1,49 | 1,07 | 0,319 | 0,25 | 0,33 | 0,345 | 0,251 |
| 1000 | 1,37 | 0,99 | 0,290 | 0,22 | 0,29 | 0,308 | 0,254 |
| 1200 | 1,24 | 0,91 | 0,260 | 0,198 | 0,256 | 0,283 | 0,255 |
| 1400 | — | — | 0,264 | 0,187 | 0,238 | 0,263 | 0,252 |
| 1600 | — | — | 0,233 | 0,174 | 0,220 | 0,246 | 0,242 |
| 1800 | — | — | 0,198 | 0,156 | 0,201 | 0,220 | 0,235 |
| 2000 | — | — | 0,184 | 0,140 | 0,174 | 0,190 | — |
| 2200 | — | — | 0,176 | 0,12 | 0,14 | 0,156 | — |
| 2400 | — | — | 0,169 | 0,10 | 0,10 | — | — |

*ТАБЛИЦА 4.7*

ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТЬ ($a \cdot 10^4$, м²/с) ОСМИЯ, ИРИДИЯ И ПЛАТИНЫ

| *T*, К | Os поликристалл | Os ⊥ *c* | Os ∥ *c* | Ir | Pt |
|---|---|---|---|---|---|
| 20 | 23,5 | — | — | 406 | 29,8 |
| 40 | 9,38 | — | — | 14,8 | 1,65 |
| 80 | 1,54 | — | — | 1,27 | 0,437 |
| 100 | 0,93 | — | — | 0,842 | 0,359 |
| 150 | 0,468 | — | — | 0,630 | 0,291 |
| 200 | 0,353 | — | — | 0,558 | 0,268 |
| 250 | 0,315 | — | — | 0,522 | 0,257 |
| 273 | 0,306 | — | — | 0,512 | 0,254 |
| 300 | 0,300 | — | — | 0,502 | 0,252 |
| 400 | 0,294 | — | — | 0,482 | 0,247 |
| 600 | 0,286 | — | — | 0,451 | 0,244 |
| 800 | 0,277 | — | — | 0,420 | 0,244 |
| 1000 | 0,269 | 0,237 | 0,346 | 0,380 | 0,248 |
| 1200 | 0,261 | 0,230 | 0,337 | 0,349 | 0,260 |
| 1400 | 0,253 | 0,223 | 0,327 | 0,322 | 0,266 |
| 1600 | 0,245 | 0,218 | 0,318 | 0,300 | 0,257 |
| 1800 | — | 0,214 | 0,304 | 0,280 | 0,244 |
| 2000 | — | 0,214 | 0,299 | 0,266 | 0,222 |
| 2200 | — | 0,214 | 0,285 | 0,251 | — |
| 2400 | — | 0,214 | 0,268 | 0,232 | — |
| 2600 | — | 0,201 | 0,258 | 0,20 | — |
| 2800 | — | 0,201 | 0,237 | — | — |
| 3000 | — | 0,187 | 0,215 | — | — |

*Осмий*: для поликристалла приведены расчетные данные [162], ниже 150 К относящиеся к образцу с $\rho_{4,2К}=0{,}0234$ мкОм·см, погрешность составляет 8 % от 250 до 500 К и 15 % вне этого диапазона. Для монокристалла приведены данные [164], относящиеся к образцу с $r=20$, погрешность составляет около 4 % до 2400 К и 6 % при более высоких температурах. *Иридий*: ниже 150 К приведены данные [159], рассчитанные для образца с $\rho_{4,2К}=0{,}0191$ мкОм·см, до 500 К погрешность составляет 10 %. Выше 800 К приведены данные [159], относящиеся к образцу с $r=90$; погрешность составляет 4 % до 2200 К и 6 % при более высоких температурах. *Платина*: ниже 200 К приведены данные [167], рассчитанные для образца с $\rho_{4,2К}=0{,}0106$ мкОм·см, от 300 до 2000 К приведены данные [159], их погрешность 3 % до 1800 К и около 5 % при 2000 К.

### 4.4.4. Теплопроводность

При низких температурах коэффициент теплопроводности металлов существенно зависит от содержания примесей. Погрешность измерения коэффициента теплопроводности благородных металлов ниже 300 К со-



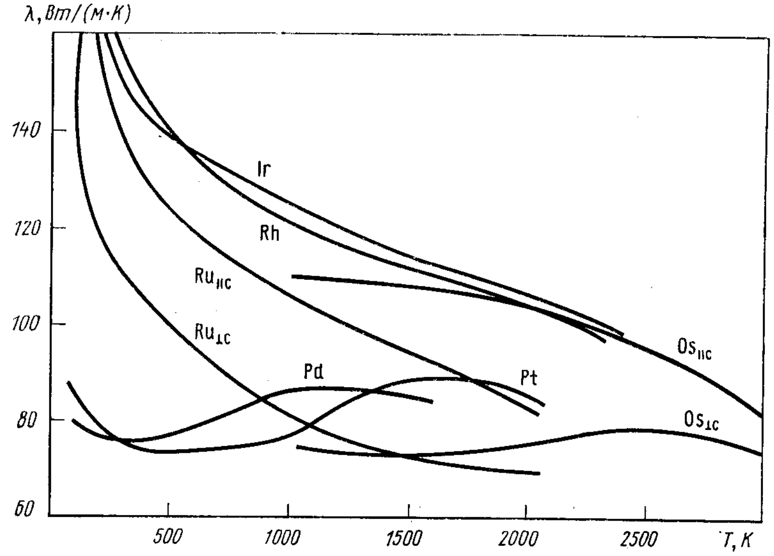



Рис. 4.12. Температурные зависимости коэффициента теплопроводности λ некоторых благородных металлов

ставляет 3—5 %, в диапазоне 300—1000 К — 4—6 % и при более высоких температурах — 5—8 %. Данные о теплопроводности благородных металлов обобщены в табл. 4.8, 4.9 и на рис. 4.12.

В табл. 4.8 приведены результаты следующих работ.

*Серебро*: в основном данные [168] для образца чистотой 99,99 %. *Золото*: усредненные данные [150, 168] для образца чистотой около 99,99 %. Палладий: до 500 К усредненные данные [163—165] для образца с $r=69$, выше 800 К данные [159]. Платина: ниже 300 К данные [163, 170], а также [148—150], выше 300 К результаты работы [159], а также [162, 166]. Для палладия и платины представлены дан-

*ТАБЛИЦА 4.8*

КОЭФФИЦИЕНТ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ [λ, Вт/(м·К)] СЕРЕБРА, ЗОЛОТА, ПАЛЛАДИЯ И ПЛАТИНЫ [148, 150, 153, 159, 163, 165—168]

| *T*, К | Ag | Au | Pd | Pt | *T*, К | Ag | Au | Pd | Pt |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 40 | 1050 | 420 | — | — | 600 | 411 | 296 | 79,0 | 73,0 |
| 100 | 475 | 360 | 76,0 | 85,6 | 800 | 397 | 284 | 83,0 | 74,8 |
| 150 | 445 | 335 | 75,5 | 81,0 | 1000 | 383 | 271 | 87,0 | 76,9 |
| 200 | 441 | 326 | 75,0 | 79,0 | 1200 | — | — | 88,2 | 83,2 |
| 250 | 438 | 320 | 75,0 | 76,0 | 1400 | — | — | 86,9 | 88,3 |
| 273 | 435 | 318 | 75,1 | 75,0 | 1600 | — | — | 86,0 | 89,5 |
| 300 | 433 | 315 | 75,2 | 74,1 | 1800 | — | — | — | 89,0 |
| 400 | 426 | 309 | 75,5 | 73,2 | 2000 | — | — | — | 86,0 |

*ТАБЛИЦА 4.9*

КОЭФФИЦИЕНТ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ [λ, Вт/(м·К)] РУТЕНИЯ, РОДИЯ, ИРИДИЯ И ОСМИЯ [163, 159, 164, 167, 170]

| T, K | Ru | | | Os | | | Rh | Ir |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | ⊥c | ‖c | поли-кристалл | ⊥c | ‖c | поли-кристалл | | |
| 100 | 140 | 180 | 150 | — | — | — | 185 | — |
| 150 | 123 | 150 | 132 | — | — | 96 | 160 | — |
| 200 | 116 | 138 | 125 | — | — | 93 | 156 | 151 |
| 250 | 112 | 135 | 121 | — | — | 91 | 154 | 149 |
| 273 | 110 | 134 | 119 | — | — | 88 | 153 | 148 |
| 300 | 108 | 133 | 117 | — | — | 87 | 152 | 147 |
| 400 | 105 | 129 | 115 | — | — | 86 | 145 | 141 |
| 600 | 95 | 120 | 105 | — | — | 85 | 135 | 136 |
| 800 | 87 | 112 | 96 | — | — | — | 126 | 130 |
| 1000 | 81 | 106 | 89 | 75,5 | 110 | — | 121 | 125 |
| 1200 | 77 | 101 | 83 | 75,0 | 110 | — | 118 | 121 |
| 1400 | 74 | 97 | 80 | 74,5 | 109 | — | 115 | 117 |
| 1600 | 73 | 93 | 77 | 74,5 | 108 | — | 109 | 110 |
| 1800 | 71 | 89 | 74 | 75 | 106 | — | 106 | 106 |
| 2000 | 67 | 83 | 70 | 76 | 105 | — | 104 | 103 |
| 2200 | — | — | — | 78 | 104 | — | — | — |
| 2400 | — | — | — | 79 | 99 | — | — | — |
| 2600 | — | — | — | 78 | 96 | — | — | — |
| 2800 | — | — | — | 76,5 | 90 | — | — | — |

ные, полученные в основном на высокочистых образцах с содержанием примесей менее 0,01 %.

В табл. 4.9 приведены результаты следующих работ.

*Рутений*: данные соответствуют сглаженным результатам [163, 157, 159] и относятся к монокристаллу с отношением $r=94$ для направления ⊥*c*, $r=76{,}5$ для ‖*c* и к поликристаллу с $r=388$ (до 500 К), результатам [157—159] для поли- и монокристаллического рутения с $r=600$ при $T>800$ К. Осмий: данные для поликристалла соответствуют обобщенным результатам [150, 163, 159], для монокристалла — результатам [159, 164], образец с $r=20$. *Родий*: до 500 К усредненные данные [163, 169], при более высоких температурах усредненные данные [159—167] (образец с 0,3 % примесей). *Иридий*: до 500 К данные [163, 169] (в [163] для образцов с $r=85{,}7$), выше 800 К усредненные данные [159, 167] (в [159] для образца с $r=90$).

### 4.4.5. Температурный коэффициент линейного расширения

Обзор методов измерения и сравнения различных результатов проведены в [170]. Погрешность представленных данных составляет примерно 5—10 %. Результаты получены на образцах серебра, золота, палладия, платины и родия спектральной чистоты, образцы остальных металлов содержали около 0,2 % примесей (табл. 4.10).



*ТАБЛИЦА 4.10*

ТЕМПЕРАТУРНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ ЛИНЕЙНОГО РАСШИРЕНИЯ ($\alpha\cdot10^6$, $K^{-1}$) БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

| T, K | Ag | Au | Ru | | Os | | Rh | Ir | Pd | Pt |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | ⊥c | ‖c | ⊥c | ‖c | | | | |
| 40 | 4,78 | 5,98 | | | | | | | 7,95 | |
| 100 | 14,7 | 11,5 | — | — | — | — | 4,99 | 4,11 | 9,85 | 6,77 |
| 150 | 16,7 | 12,6 | 4,6 | 5,6 | — | — | 6,69 | 5,56 | 10,84 | 8,04 |
| 200 | 17,8 | 13,3 | 4,8 | 7,0 | | | 7,57 | 6,09 | 11,62 | 8,55 |
| 280 | 18,7 | 13,9 | 5,6 | 8,0 | 3,97 | 5,54 | 8,36 | 6,37 | 11,75 | 8,94 |
| 300 | 18,9 | 14,0 | 5,8 | 8,7 | 4,16 | 6,17 | 8,50 | 6,45 | 12,48 | 8,99 |
| 400 | 19,5 | 14,5 | 5,94 | 9,09 | 4,76 | 7,01 | 8,93 | 6,55 | 13,90 | 9,24 |
| 600 | 21,0 | 15,5 | 6,45 | 9,92 | 5,68 | 8,18 | 9,84 | 6,95 | 15,30 | 9,70 |
| 800 | 23,1 | 16,5 | 7,15 | 10,83 | — | — | 10,80 | 7,50 | 16,70 | 10,20 |
| 1000 | 25,6 | 17,7 | 7,95 | 11,81 | — | — | 11,85 | 8,20 | — | 10,76 |
| 1200 | 28,1 | 19,1 | 8,80 | 12,87 | — | — | — | 8,60 | — | 11,4 |
| 1400 | — | — | 9,72 | 14,01 | — | — | — | 9,1 | — | 12,3 |
| 1600 | — | — | 10,73 | 15,24 | — | — | — | 9,6 | — | 13,3 |
| 1800 | — | — | 11,83 | 16,60 | — | — | — | 10,4 | — | 14,2 |
| 2000 | — | — | 13,02 | 18,15 | — | — | — | 11,2 | — | 15,1 |
| 2200 | — | — | 14,29 | 19,95 | — | — | — | 12,0 | — | — |
| 2400 | — | — | 15,72 | — | — | — | — | 13,5 | — | — |

## 4.5. Электрические свойства

### 4.5.1. Удельное электросопротивление

В металлах при низких температурах (примерно 10—20 К) удельное электросопротивление во многом определяется степенью совершенства кристаллов, в том числе и содержанием примесей, и часто величина удельного электросопротивления при 4,2 К или отношение электросопротивлений $\rho_{293K}/\rho_{4,2K}=r$ служит критерием содержания примесей в металлах. При температурах выше 300 К электросопротивление определяется в основном характером механизмов рассеяния электронов.

Погрешность определения удельного электросопротивления составляет при низких и средних температурах обычно 1—2 %, но при приближении к температуре плавления может достигать 5 %.

Для большинства благородных металлов (за исключением осмия, рутения и иридия) исследования электросопротивления выполнены на чистых и спектрально чистых металлах. Результаты исследований электросопротивления обобщены в табл. 4.11 и 4.12, а также на рис. 4.13 и 4.14.

В табл. 4.11 приведены результаты следующих работ.

*Серебро, золото*: данные [174, 175]. *Палладий*: до 500 К данные, усредненные по результатам работ [177] и [183], выше 500 К — [183]. *Платина*: ниже 300 К данные [185], значение при 300 К усреднено по данным [160, 174, 159], выше 300 К данные, усредненные по работам [159, 160, 174, 177, 184]. *Родий*: ниже 500 К данные [177] для образцов с $r\approx200$, при более высоких температурах результаты [178, 182].

В табл. 4.12 приведены результаты по следующим работам:

ТАБЛИЦА 4.11

ЗНАЧЕНИЯ УДЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ ($\rho \cdot 10^{-8}$, Ом·м) СЕРЕБРА, ЗОЛОТА, ПАЛЛАДИЯ, ПЛАТИНЫ И РОДИЯ [160—175, 178, 182—185]

| T, К | Ag | Au | Pd | Pt | Rh |
|---|---|---|---|---|---|
| 50 | 0,115 | — | 0,25 | 0,736 | — |
| 81 | 0,304 | 0,4904 | 2,013 | 2,090 | — |
| 100 | 0,418 | — | 2,634 | 2,795 | 0,91 |
| 150 | 0,728 | — | 4,811 | 4,869 | — |
| 195 | 1,03 | 1,4392 | — | 6,729 | — |
| 200 | 1,04 | — | 6,887 | 6,884 | 2,95 |
| 250 | 1,328 | 1,95 | 8,881 | 8,861 | 3,95 |
| 273 | 1,465 | 2,062 | 9,765 | 9,765 | 4,15 |
| 300 | 1,622 | 2,45 | 10,804 | 10,81 | 5,01 |
| 400 | 2,31 | 3,10 | 14,46 | 14,60 | 7,10 |
| 600 | 3,58 | 4,85 | 21,09 | 21,85 | 11,50 |
| 800 | 4,87 | 6,75 | 26,89 | 28,70 | 16,0 |
| 1000 | 6,27 | 8,85 | 31,92 | 35,10 | 20,8 |
| 1200 | — | 11,35 | 36,21 | 40,89 | 26,0 |
| 1400 | — | — | 40,4 | 46,69 | 31,1 |
| 1600 | — | — | 45,0 | 51,80 | 36,9 |
| 1800 | — | — | — | 56,52 | 42,0 |
| 2000 | — | — | — | — | 48,0 |

*Иридий*: до 500 К данные [177] для образца с $r=86$, при более высоких температурах усредненные данные [182] и [160]. *Рутений*: ниже 300 К усредненные данные [176, 177, 180, 181], выше 300 К данные [179] для образцов с $r=600$. Осмий: выше 300 К данные [159] для

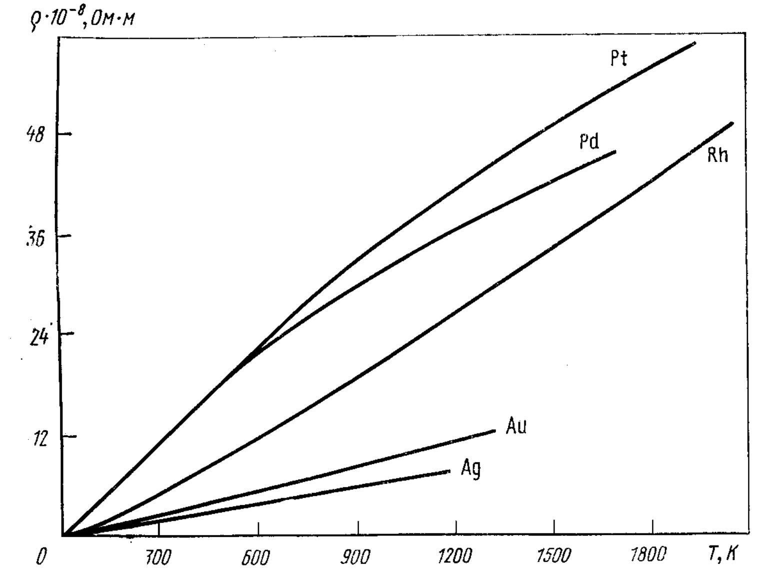



Рис. 4.13. Температурные зависимости электросопротивления ρ некоторых благородных металлов



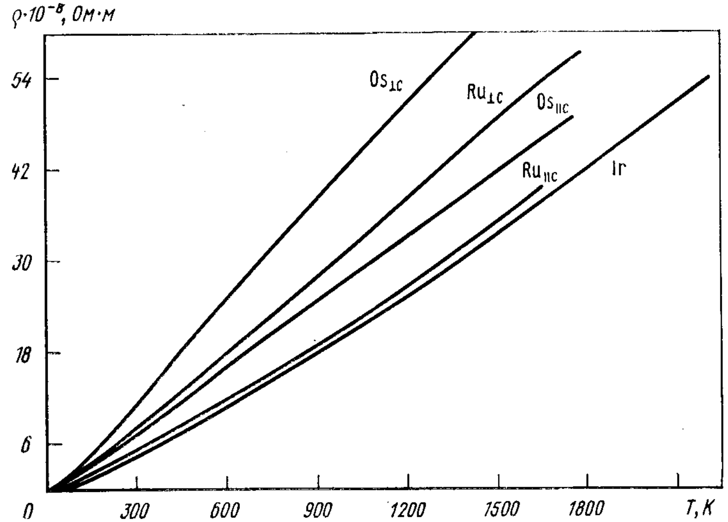



Рис. 4.14. Температурные зависимости электросопротивления ρ иридия, рутения и осмия

ТАБЛИЦА 4.12

ЗНАЧЕНИЯ УДЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ ($\rho \cdot 10^{-8}$, Ом·м) ИРИДИЯ, РУТЕНИЯ И ОСМИЯ [177, 179—182, 159]

| T, К | Иридий | Рутений | | | Осмий | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | ∥ c | ⊥ c | поликристалл | ⊥ c | ∥ c | поликристалл |
| 50 | — | 0,20 | 0,25 | 0,23 | — | — | — |
| 100 | 1,16 | 1,08 | 1,55 | 1,36 | — | — | 1,95 |
| 150 | — | 2,30 | 3,20 | 2,80 | — | — | — |
| 200 | 3,25 | 3,55 | 4,80 | 4,30 | — | — | 5,49 |
| 250 | — | 4,70 | 6,65 | 5,95 | — | — | — |
| 273 | 4,77 | 5,26 | 7,43 | 6,69 | 9,35 | 5,75 | 8,14 |
| 300 | 5,33 | 5,92 | 8,35 | 7,55 | 12,0 | 7,8 | 10,59 |
| 400 | 7,39 | 8,05 | 11,70 | 10,3 | 17,3 | 11,4 | 15,3 |
| 600 | 11,2 | 12,20 | 18,20 | 16,2 | 25,3 | 17,2 | 22,6 |
| 800 | 15,2 | 16,8 | 24,8 | 22,1 | 34,3 | 22,1 | 30,2 |
| 1000 | 20,1 | 21,7 | 31,6 | 28,3 | 42,8 | 27,0 | 37,5 |
| 1200 | 25,1 | 26,9 | 38,7 | 37,6 | 51,6 | 32,2 | 45,1 |
| 1400 | 31,0 | 32,6 | 45,8 | 41,2 | 59,3 | 37,8 | 52,1 |
| 1600 | 37,0 | 38,5 | 52,1 | 47,6 | 65,8 | 43,9 | 58,5 |
| 1800 | 42,7 | — | — | — | — | — | — |
| 2000 | 48,3 | — | — | — | — | — | — |
| 2200 | 54,4 | — | — | — | — | — | — |
| 2400 | 60,2 | — | — | — | — | — | — |

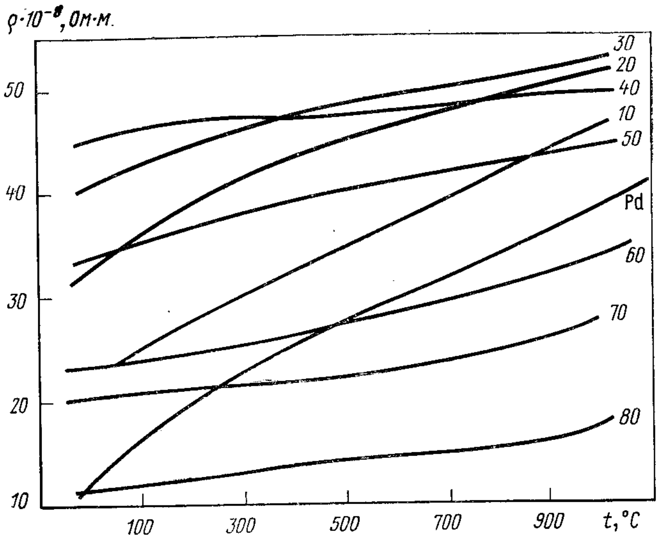



Рис. 4.15. Температурные зависимости электросопротивления ρ сплавов системы Pd—Ag. Цифры у кривых — содержание серебра в сплаве, %

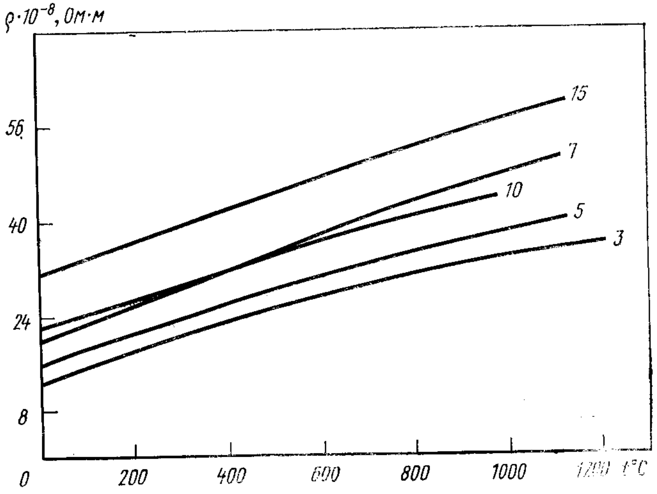



Рис. 4.16. Температурные зависимости электросопротивления ρ сплавов системы Pd—Rh. Цифры у кривых — содержание родия в сплаве, %

образцов с $r$=20, при 273 К усредненые данные [181] и полученные в лаборатории Н. В. Волкенштейна ($\rho_{\perp}$ =9,346·10⁻⁸ Ом·м, $\rho_{\parallel}$ =5,532× ×10⁻⁸ Ом·м для образцов с $r\approx$1000).



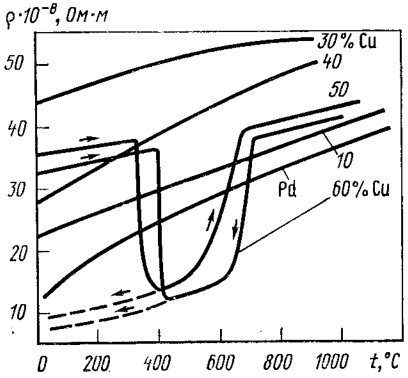



Рис. 4.17. Температурные зависимости электросопротивления ρ сплавов системы Pd—Cu

На рис. 4.15—4.17 представлены температурные зависимости электросопротивления сплавов благородных металлов. Данные получены Л. И. Чупиной, В. Е. Зиновьевым, В. П. Поляковой, Е. М. Савицким. Образцы выплавлялись из компонентов спектральной чистоты. Погрешность измерения абсолютных значений удельного электросопротивления не превышает 2 %. Электросопротивление сплавов системы Pd — Cu вблизи эквиатомного состава (50 и 60 % Cu) зависит от механической предыстории.

### 4.5.2. Удельная электрическая проводимость

Значения удельной электрической проводимости поликристаллических образцов представлены в табл. 4.13.

*ТАБЛИЦА 4.13*

ЗНАЧЕНИЯ УДЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ ($\sigma\cdot10^{-8}$ См/м) ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

| *T*, К | Ag | Au | Ru | Os | Rh | Ir | Pd | Pt |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 50 | 8,695 | — | 4,34 | — | — | — | 1,053 | 1,358 |
| 100 | 2,392 | 1,538 | 0,735 | 0,512 | 1,11 | 0,862 | 0,380 | 0,358 |
| 150 | 1,37 | — | 0,357 | — | 0,50 | — | 0,239 | 0,205 |
| 200 | 0,91 | 0,689 | 0,236 | 0,182 | 0,339 | 0,308 | 0,145 | 0,145 |
| 273 | 0,689 | 0,485 | 0,149 | 0,122 | 0,241 | 0,209 | 0,1024 | 0,1024 |
| 300 | 0,616 | 0,444 | 0,132 | 0,094 | 0,199 | 0,188 | 0,0926 | 0,0925 |
| 400 | 0,432 | 0,322 | 0,097 | 0,065 | 0,141 | 0,135 | 0,0692 | 0,0685 |
| 600 | 0,279 | 0,206 | 0,062 | 0,044 | 0,086 | 0,089 | 0,0474 | 0,0458 |
| 800 | 0,205 | 0,148 | 0,045 | 0,033 | 0,062 | 0,065 | 0,0372 | 0,0348 |
| 1000 | 0,159 | 0,113 | 0,035 | 0,027 | 0,048 | 0,049 | 0,0313 | 0,0285 |
| 1200 | 0,142 | 0,088 | 0,027 | 0,022 | 0,038 | 0,040 | 0,0276 | 0,0245 |
| 1400 | — | 0,077 | 0,024 | 0,019 | 0,032 | 0,032 | 0,0248 | 0,0214 |
| 1600 | — | — | 0,021 | 0,017 | 0,027 | 0,027 | 0,022 | 0,0193 |
| 1800 | — | — | — | — | 0,024 | 0,023 | — | 0,0177 |
| 2000 | — | — | — | — | 0,021 | 0,022 | — | 0,0169 |
| 2200 | — | — | — | — | — | 0,018 | — | — |

## 4.6. Термоэлектрические эффекты в благородных металлах

### 4.6.1. Термоэлектрические эффекты и формулы связи термоэлектрических коэффициентов

Термоэлектрические эффекты обусловлены существованием взаимосвязи между тепловыми и электрическими процессами и тесно связаны с явлениями рассеяния в проводниках. Исследование этих эффектов позволяет получить информацию об электронной и фононной системах, их взаимодействии с нерегулярностями кристаллической решетки, а также служит одним из методов изучения зонной структуры твердых тел. Основными являются термоэлектрические эффекты Зеебека, Пельтье и Томсона [186].

Эффект Зеебека [187] заключается в том, что в замкнутой электрической цепи, состоящей из двух различных металлов $A$ и $B$, контакты которых имеют различные температуры $T_1$ и $T_2$, возникает термоэлектрическая движущая сила (т. э. д. с.) $\Delta E$. Возникающая в цепи т.э.д.с. зависит только от природы проводников $A$ и $B$ и от разности температур $\Delta T = T_1 - T_2$ и не зависит от формы образца при условии, что размеры образца превышают длину свободного пробега электрона. Величина $S_{AB} = S_A - S_B = \Delta E / \Delta T$ (В·К$^{-1}$) рассматривается как т. э. д. с. металла $A$ относительно металла $B$; $S_A$ и $S_B$ — абсолютные т. э. д. с. металлов $A$ и $B$.

Эффект Пельтье [187] состоит в том, что в месте контакта замкнутой электрической цепи, состоящей из двух металлов $A$ и $B$, при прохождении электрического тока ($I$) поглощается или выделяется тепло, которое меняет знак при смене направления тока. Отношение плотности потока тепла $Q$, выделяемого в единицу времени, к величине $I$ определяет коэффициент Пельтье: $\Pi_{AB} = \Pi_A - \Pi_B = Q/I$ (В), где $\Pi_A$ и $\Pi_B$ — коэффициенты Пельтье металлов $A$ и $B$.

Эффект Томсона [187] — выделение или поглощение теплоты в проводнике с электрическим током, в котором существует перепад температур. Выделяемое при этом тепло — тепло Томсона — характеризуется коэффициентом Томсона $\sigma = Q/\Delta T I$ (В·К$^{-1}$).

В отличие от эффектов Зеебека и Пельтье, которые наблюдаются только между двумя различными металлами (или между двумя частями одного и того же металла, если они находятся в различных состояниях), эффект Томсона наблюдается непосредственно в однородном проводнике.

Между абсолютной т. э. д. с., коэффициентом Пельтье и коэффициентом Томсона существует связь, которая является прямым следствием соотношений Онзагера [188], а именно:

$$\sigma = T dS/dT; \quad \Pi = TS.$$

Отсюда видно, что, измеряя одну из величин ($S$, $\sigma$ и $\Pi$), две другие можно получить путем расчета.

Почти все работы по термоэлектрическим эффектам посвящены исследованию т. э. д. с. как наиболее простой для измерения и понимания физических причин, обусловливающих ее поведение. Поэтому основное внимание будет уделено этой характеристике.

### 4.6.2. Методы измерения термоэлектродвижущей силы

*Дифференциальный метод* [186]. Задается градиент температур $\Delta T$ и измеряется $\Delta\mathscr{E}$ ($E = \Delta\mathscr{E}/\Delta T$). Градиент температур выбирается таким образом, чтобы $\mathscr{E}$ в этой области температур менялась незначительно, а величина $\Delta\mathscr{E}$ была достаточно большой для измерений.



*Интегральный метод* [186]. Один из концов образца поддерживается при постоянной температуре $T_0$, а температура другого конца изменяется. Измеряется возникающая т. э. д. с. $S(T)$, дифференцируя которую получают $\mathscr{E}(T)$. Недостатком интегрального метода является его неприменимость в областях температур, где существуют фазовые переходы.

В области низких температур, когда $\Delta S$ становится малой величиной и возникают трудности с созданием требуемого градиента температур, т. э. д. с. получают из измерений термоэлектрического отношения $G$ [186]. Преимущество этого метода заключается в том, что в области низких температур тепловые измерения осуществить довольно просто и их точность велика, что достигается использованием высокочувствительных германиевых или угольных температур. Для измерения $G$ не требуется знания градиента температур и в отличие от т. э. д. с. $G$ остается постоянной величиной при стремлении температур к нулю. Т. э. д. с. в этом случае рассчитывается по следующей формуле:

$$S = GLT,$$

ТАБЛИЦА 4.14

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ АБСОЛЮТНОЙ т. э. д. с. СВИНЦА ($S$) [189] (ОПРЕДЕЛЕНА ПО ИЗМЕРЕНИЯМ ЭФФЕКТА ТОМСОНА)

| $T$, К | $S$, $10^{-6}$В·К$^{-1}$ | $T$, К | $S$, $10^{-6}$В·К$^{-1}$ | $T$, К | $S$, $10^{-6}$В·К$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,000 | 0,000 | 22,000 | —0,760 | 110,000 | —0,606 |
| 7,180 | 0,000 | 23,000 | —0,748 | 120,000 | —0,631 |
| 7,180 | —0,200 | 24,000 | —0,735 | 130,000 | —0,656 |
| 7,500 | —0,220 | 25,000 | —0,721 | 140,000 | —0,682 |
| 8,000 | —0,256 | 26,000 | —0,707 | 150,000 | —0,708 |
| 8,500 | —0,298 | 27,000 | —0,694 | 160,000 | —0,734 |
| 9,000 | —0,343 | 28,000 | —0,681 | 170,000 | —0,760 |
| 9,500 | —0,388 | 29,000 | —0,669 | 180,000 | —0,785 |
| 10,000 | —0,433 | 30,000 | —0,657 | 190,000 | —0,810 |
| 10,500 | —0,476 | 32,000 | —0,636 | 200,000 | —0,834 |
| 11,000 | —0,517 | 34,000 | —0,617 | 210,000 | —0,858 |
| 11,500 | —0,556 | 36,000 | —0,601 | 220,000 | —0,882 |
| 12,000 | —0,593 | 38,000 | —0,587 | 230,000 | —0,904 |
| 12,500 | —0,627 | 40,000 | —0,575 | 240,000 | —0,927 |
| 13,000 | —0,657 | 42,000 | —0,564 | 250,000 | —0,948 |
| 13,500 | —0,684 | 44,000 | —0,555 | 260,000 | —0,969 |
| 14,000 | —0,707 | 46,000 | —0,548 | 270,000 | —0,989 |
| 14,500 | —0,728 | 48,000 | —0,542 | 280,000 | —1,009 |
| 15,000 | —0,745 | 50,000 | —0,537 | 290,000 | —1,028 |
| 15,500 | —0,759 | 55,000 | —0,530 | 300,000 | —1,047 |
| 16,000 | —0,770 | 60,000 | —0,527 | 310,000 | —1,065 |
| 17,000 | —0,782 | 70,000 | —0,531 | 320,000 | —1,084 |
| 18,000 | —0,786 | 80,000 | —0,544 | 330,000 | —1,101 |
| 19,000 | —0,784 | 90,000 | —0,562 | 340,000 | —1,119 |
| 20,000 | —0,779 | 100,000 | —0,583 | 350,000 | —1,136 |
| 21,000 | —0,771 | | | | |

ТАБЛИЦА 4.15

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ т. э. д. с. НЕКОТОРЫХ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

| Металл | r | Кристаллографическая ориентация | $S\cdot10^{-8}$, В·К$^{-1}$ при T, К: 0,04 | 1 | 1,5 | 2 | 4 | 5 | 6 | Метод измерения | Литература |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ag | 3 270 | 001 | — | — | — | +0,4 | +2,2 | +2,9 | +2,6 | Дифф. | [193] |
| | 2 785 | 111 | — | — | — | +0,6 | +2,8 | +3,5 | +3,3 | » | [193] |
| | 2 530 | Поликр. | — | — | — | +0,9 | +3,1 | +4,0 | +4,5 | » | [193] |
| | 10 400 | » | — | +0,8 | — | +1,0 | +2,0 | — | +4,2 | Интегр. | [194] |
| | 8 200 | » | — | −1,0 | — | −1,4 | −1,0 | −0,3 | — | » | [194] |
| | 333 | » | — | −30 | — | −35 | −37 | — | — | » | [194] |
| Au | 1 400 | » | — | — | — | 0 | −70 | — | −300 | Дифф. | [195] |
| | 1 190 | » | — | — | — | 0 | −30 | — | −255 | » | [195] |
| | 880 | » | — | — | — | +40 | 0 | — | −130 | » | [195] |
| Pt | 6 000 | » | −110 | −60 | −50 | −40 | — | — | — | » | [196] |
| | 5 000 | » | −6 | −3 | −1 | 0 | — | — | — | Интегр. | [196] |
| | 100 | » | −13 | 0 | +5 | +10 | — | — | — | » | [196] |
| Pd | 1 127 | » | −10 | −8 | −7,5 | −7 | — | — | — | » | [197] |
| | 335 | » | −3 | +3 | +6 | +8 | — | — | — | » | [197] |
| | 136 | » | −0,5 | 0 | +0,25 | +0,5 | — | — | — | » | [197] |
| | 170 | » | −3 | +2,5 | +5 | +7 | — | — | — | » | [197] |
| Ru | 3 000 | 0001 | — | — | — | — | +25 | — | — | Дифф. | [198] |

ТАБЛИЦА 4.16

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ т. э. д. с. $S\cdot10^{-6}$ В·К$^{-1}$ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

| T, К | Au [199, 200] | Ag [199, 200] | Pd [199, 201] | Pt [199, 201] | Ir [202, 203] | Rh [202, 204] | Ru [202] | Os [202] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 10 | +0,07 | +0,34 | +0,4 | +0,6 | −0,08 | −0,19 | — | — |
| 20 | +0,96 | +0,85 | +1,6 | +2,3 | −0,11 | −0,33 | — | — |
| 30 | +1,19 | +1,17 | +2,7 | +3,95 | −0,03 | −0,24 | — | — |
| 40 | +1,15 | +1,19 | +3,65 | +5,0 | +0,04 | −0,18 | — | — |
| 50 | +1,04 | +1,15 | +4,3 | +5,8 | +0,13 | −0,11 | — | — |
| 60 | +0,98 | +1,06 | +4,47 | +5,9 | +0,28 | +0,11 | — | — |
| 70 | +0,94 | +0,96 | +4,2 | +5,8 | +0,44 | +0,35 | — | — |
| 80 | +0,90 | +0,89 | +3,7 | +5,5 | +0,57 | +0,54 | +0,2 | −2,2 |
| 100 | +0,82 | +0,73 | +2,0 | +4,29 | +0,73 | +0,78 | 0 | −3,2 |
| 150 | +1,02 | +0,82 | −1,63 | +1,32 | +0,77 | +0,92 | −1,1 | −3,8 |
| 200 | +1,34 | +1,05 | −4,85 | −1,27 | +0,64 | +0,75 | −1,5 | −4,0 |
| 250 | +1,70 | +1,30 | −8,91 | −4,38 | +0,46 | +0,58 | −1,5 | −4,0 |
| 273 | +1,79 | +1,38 | −9,00 | −4,45 | +0,35 | +0,48 | −1,5 | −4,0 |
| 300 | +1,94 | +1,51 | −9,99 | −5,28 | +0,32 | +0,45 | −1,5 | −4,0 |
| 400 | +2,46 | +2,08 | −13,00 | −7,83 | +0,20 | +0,38 | −1,6 | −3,8 |
| 500 | +2,86 | +2,82 | −16,03 | −9,89 | 0 | +0,30 | −1,8 | −3,7 |
| 600 | +3,18 | +3,72 | −19,06 | −11,66 | −0,6 | +0,20 | −2,1 | −3,8 |
| 700 | +3,43 | +4,72 | −22,09 | −13,31 | −1,1 | 0 | −2,5 | −4,0 |
| 800 | +3,63 | +5,77 | −25,12 | −14,88 | −2,0 | 0 | −3,0 | −4,3 |
| 900 | +3,77 | +6,85 | −28,15 | −16,39 | −2,1 | −0,1 | −3,5 | −4,9 |
| 1000 | +3,85 | +7,96 | −31,18 | −17,86 | −2,3 | −0,20 | −4,2 | −5,4 |
| 1100 | +3,88 | +9,06 | −34,21 | −19,29 | −2,5 | −0,25 | −4,7 | −5,8 |
| 1200 | +3,86 | +10,15 | −37,24 | −20,69 | −2,8 | −0,30 | −5,4 | −6,6 |
| 1300 | +3,78 | — | −40,27 | −22,06 | −3,2 | −0,40 | −6,1 | −7,1 |
| 1400 | — | — | −43,30 | −23,41 | −3,7 | −0,70 | −7,0 | −7,8 |
| 1500 | — | — | −46,32 | −24,70 | −4,6 | −1,10 | −7,6 | −8,3 |
| 1600 | — | — | −49,36 | −26,06 | −5,5 | −1,70 | −8,3 | −9,1 |
| 1700 | — | — | −52,39 | −27,35 | −7,2 | −2,60 | −8,9 | −9,9 |

где $L$ — число Лоренца.

Т. э. д. с. также определяют измерением эффекта Томсона путем интегрирования уравнения $\sigma = TdS/dT$.

Вопросы, связанные с техникой измерения т. э. д. с. в твердой фазе, рассмотрены в работах [186 и 190], в жидкой фазе — в обзоре [191].

При измерении т. э. д. с. интегральным и дифференциальным методами за эталон берут т. э. д. с. чистого свинца. Это обусловлено тем, что, во-первых, ниже 7,2 К свинец становится сверхпроводником, т. э. д. с. которого равна нулю, во-вторых, технология получения чистого свинца довольно проста и, в-третьих, т. э. д. с. свинца слабочувствительна к наличию малых добавок примесей [192].

*Термоэлектродвижущая сила при различных температурах и степенях деформации* приведена в табл. 4.14—4.17.

*ТАБЛИЦА 4.17*

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ т. э. д. с. СЕРЕБРА ПРИ РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНИ ДЕФОРМАЦИИ [193]

| Степень деформации | $r$ | $S\cdot10^{-8}$, В·К$^{-1}$ при $T$, К | | |
|---|---|---|---|---|
| | | 4 | 6 | 8 |
| — | 3270 | +2,2 | +2,6 | 0 |
| $D1$ | 2500 | +1,9 | +4,0 | +4,8 |
| $D2$ | 1600 | +1,6 | +4,2 | +6,5 |
| $D3$ | 980 | +1,6 | +4,0 | +7,2 |
| $D4$ | 625 | +1,6 | +4,0 | +7,2 |

Примечание. $D1$—$D4$ — обозначение степени деформации, обеспечивающей соответствующее остаточное электросопротивление.

## 4.7. Эмиссионные и вторичноэмиссионные свойства

### *Основные методы определения работы выхода электронов*

Согласно современным представлениям работа выхода электрона состоит из двух частей: внутренней, зависящей только от объемных свойств материала, и внешней, зависящей от внутренней структуры материала и состояния его поверхности. Несмотря на исключительную чувствительность работы выхода электронов к состоянию поверхности, определяющим является электронная структура твердого тела. Электронная структура обусловливает особенности строения приповерхностных слоев атомов, которые и осуществляют эмиссию электронов.

Таким образом, работа выхода может быть определена из комплекса многочисленных физико-химических свойств. На основании теоретических методов (ТМ) работа выхода определялась в зависимости от атомного номера, атомного объема, коэффициента сжимаемости, энергии кристаллической решетки, первого ионизационного потенциала атома и плотности упаковки атомов, поверхностного натяжения, электроотрицательности, потенциала нулевого заряда и атомного радиуса, перенапряжения водорода, энергии активации высокотемпературного окисления металлов, а также поверхностного напряжения и др.

Экспериментальные методы определения работы выхода отличаются в основном способами энергетического возбуждения электрона. Фактические величины работы выхода электронов, получаемые при использовании различных методик, значительно отличаются друг от друга, поэтому выбор величины иногда затруднителен. Многие авторы оценивают достоверность экспериментальных значений их близостью к теоретическим значениям.

Термоэлектронный метод (ТЭ) основан на явлении испускания электронов с поверхности материала при нагревании. Плотность потока электронов зависит от величины работы выхода и температуры нагрева. Основные параметры связаны уравнением Ричардсона—Дэшмана: $j=i/S=(1-r)A_0T^2\exp(-e\varphi/kT)$, где $j$ — плотность тока термоэмиссии; $i$ — полный ток катода; $S$ — площадь катода; коэффициент $A_0=120{,}4$ А/(см$^2$·с$^2$); $(1-r)$ — средний коэффициент проницаемости барьера на границе твердое тело—вакуум; $r$ — средний коэффициент отражения электронов от этого барьера; $\varphi$ — истинная работа выхода.

Для вычисления работы выхода применяют метод «полного тока» и метод «прямых Ричардсона». Особенности обоих методов расчета и физико-химия термоэмиссионных материалов достаточно полно изложены в работе [205].

Рентгеновский метод (РЭ) заключается в том, что эмиттированные с катода электроны при достижении анода дают спектр тормозного излучения. Работу выхода электрона для исследуемого катода определяют путем сравнения с эталонным катодом с известной $\varphi$. Материал анода остается неизменным. Получаемые во время эксперимента изохроматы чувствительны к разности уровней Ферми [206].

Калориметрический метод (КМ) позволяет определять работу выхода электрона по величине энергии, уносимой эмиттирующими электронами при нагреве катода. Уравнения для расчета приводятся в работе [207].

Эффузионный метод (ЭФ) считается наиболее надежным для определения работы выхода электрона. В нем используется температурная зависимость равновесного давления электронного газа над эмиттером. Равновесие между эмиссией и конденсацией термоэлектронов наступает при наличии над поверхностью эмиттера электронного газа определенной плотности. Термодинамическое рассмотрение системы эмиттер — равновесный электронный газ дает возможность получить уравнение Ричардсона—Дэшмана.

По методу поверхностной ионизации (ПИ) работу выхода электрона измеряют в процессе термически равновесной десорбции атомов или молекул с поверхности твердого тела в виде положительных или отрицательных ионов. При положительной поверхностной ионизации происходит тепловая десорбция атомов металлов (Li, Na, K, Rb, Cs), адсорбированных на поверхности тугоплавких металлов в виде положительных ионов.

Фотоэлектронный метод (ФЭ) основан на определении красной границы фотоэффекта при облучении эмиттера светом.

Метод контактной разности потенциалов (КРП) позволяет определить работу выхода электронов на основании изучения разности потенциалов между катодом и анодом с известной работой выхода.

Автоэлектронный метод (АЭ) основан на определении величины тока, возникающего при воздействии сильного ускоряющего электрического поля у поверхности катода.

### *Работа выхода электронов поликристаллов*

Изучению величины работы выхода электронов в поликристаллах благородных металлов посвящено большое количество как теоретических, так и экспериментальных работ. Ниже приводятся усредненные рекомендуемые значения работы выхода электронов, эВ [207, 139]: Au 4,3, 4,25; Ir 4,7, 5,4; Ag 4,3, 4,31; Rh 4,75, 4,8; Pt 5,32, 5,39; Ru 4,6; Pd 4,8, 4,99; Os 4,7, 4,8.

### *Работа выхода электронов монокристаллов*

Металлам в монокристаллическом состоянии присуща анизотропия свойств. Работа выхода электронов — наиболее чувствительная к анизотропии характеристика. Изучение анизотропии работы выхода электронов наиболее широко распространилось в последние 25—30 лет, когда появились новые методы высокотемпературной вакуумной плавки, позволившие получать тугоплавкие материалы в монокристаллическом состоянии. Величина анизотропии работы выхода для некоторых металлов может достигать значительной величины (25—30 %) [208]. Явление анизотропии работы выхода электронов имеет большое значение для практических целей при использовании монокристаллов в электронных приборах и термоэмиссионных преобразователях энергии (табл. 4.18).

РАБОТА ВЫХОДА ЭЛЕКТРОНОВ МОНОКРИСТАЛЛОВ [205, 207, 209]

| Индекс грани | Работа выхода φ, эВ | Метод определения | Примечание |
|---|---|---|---|
| | *Золото* | | |
| {100} | 4,02 | ФЭ | Напыленные пленки |
| {111} | 4,12 | ФЭ | |
| | *Серебро* | | |
| {100} | 4,3 | ФЭ | Напыленные пленки |
| {100} | 4,62±0,03 | КРП | Средняя φ. КРП относительно W |
| {100} | 4,79 | КРП | КРП относительно Ba |
| {100} | 4,81±0,01 | ФЭ | Напыленные пленки |
| {111} | 3,98 | ФЭ | |
| {111} | 4,75±0,01 | ФЭ | |
| | *Платина* | | |
| {111} | 4,54 | ТМ | — |
| {111} | 4,77±0,1 | ПИ | ПИ атомов Na |
| {111} | 4,82±0,05 | ПИ | ПИ атомов K |
| {111} | 5,79 | ТЭ | — |
| {210} | 5,1 | ТЭ | В парах Cs |
| | ε-фаза [Mo — 65 % (ат.) Rh] | | |
| {0001} | 4,87 | ТЭ | — |
| {10$\bar{1}$2} | 4,46 | ТЭ | |
| {11$\bar{2}$4} | 4,30 | ТЭ | |
| | *Иридий* | | |
| {100} | 5,2 | ТМ | — |
| {100} | 5,37±0,05 | ТЭ | Эффективная φ |
| {100} | 5,50±0,05 | ТЭ | Метод прямой Ричардсона |
| {110} | 4,84 | ТМ | — |
| {111} | 5,56 | ТМ | — |
| {111} | 5,74±0,06 | ТЭ | Метод прямой Ричардсона |
| {111} | 5,79±0,03 | ПИ | — |
| {111} | 5,80±0,03 | ТЭ | Метод прямой Ричардсона |
| | *Рутений* | | |
| {0001} | 5,40 | ТЭ | Метод прямой Ричардсона |
| {10$\bar{1}$0} | 5,14 | ТЭ | |
| {11$\bar{2}$4} | 4,52 | ТЭ | |





| Индекс грани | Работа выхода φ, эВ | Метод определения | Примечание |
|---|---|---|---|
| | *Осмий* | | |
| {0001} | 5,59 | ТМ | — |
| {10$\bar{1}$0} | 5,34 | | — |

*Работа выхода электронов сплавов и соединений*

Изменение эмиссионных свойств сплавов зависит от типа диаграмм состояния и состава сплава.

В настоящее время изучение эмиссионных свойств сплавов еще не достигло по объему и степени обобщения результатов уровня изучения эмиссионных свойств чистых металлов. Учитывая перспективность исследований свойств сплавов, приведены имеющиеся сведения по изучению эмиссионных свойств сплавов и соединений с благородными металлами (табл. 4.19, рис. 4.18—4.20).

*Вторичноэмиссионные свойства*

Испускание электронов твердым телом при облучении его поверхности потоком электронов называется вторичной электронной эмиссией. Основная характеристика вторичноэмиссионных свойств вещества — зависимость коэффициента вторичной электронной эмиссии от энергии электронов первичного пучка $\sigma=f(E_p)$. Он определяется соотношением тока вторичных электронов к току первичных: $\sigma=i_2/i_1$. Коэффициент вторичной электронной эмиссии является суммарной величиной ко-

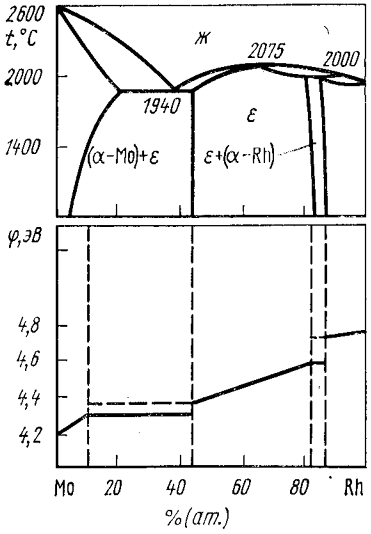



Рис. 4.18. Диаграмма состояния системы Mo—Rh и работа выхода электронов при $T=1700$ K

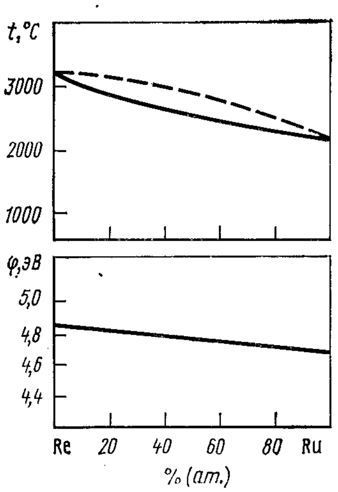



Рис. 4.19. Диаграмма состояния системы Re—Ru и работа выхода электронов при $T=1700$ K

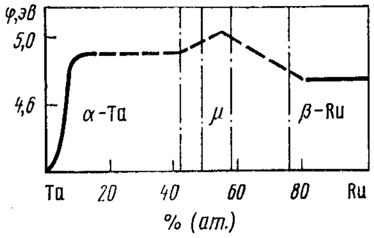



Рис. 4.20. Работа выхода электронов сплавов системы Ta—Ru

эффициентов упругого отражения ($r$), неупругого отражения ($\eta$) и истинно вторичной эмиссии ($\delta$). Зависимость коэффициентов эмиссии от энергии первичных электронов: $\sigma(E_p)$, $\eta(E_p)$, $\delta(E_p)$, $r(E_p)$.

Вторичноэмиссионные свойства благородных металлов изучены крайне мало. Имеющиеся литературные данные [205] приводятся в табл. 4.20, 4.21.

ТАБЛИЦА 4.19

### РАБОТА ВЫХОДА ЭЛЕКТРОНОВ СПЛАВОВ И СОЕДИНЕНИЙ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

| Состав сплава, % (ат.) | Работа выхода φ, эВ | Температура, К | Метод определения |
|---|---|---|---|
| Pd—2Ba | 2,50 | 1300 | ТЭ |
| Rh—2Ba | 2,2 | 1300 | ТЭ |
| Os—0,5La | $2{,}61\pm6\cdot10^{-5}\,T$ | — | ТЭ |
| Os—2Th | 3,08 | 1600 | ТЭ |
| Ir—0,5La | $2{,}63+4\cdot10^{-5}\,T$ | — | ТЭ |
| Ir—8,12La | 2,57 | 1100—1500 | ТЭ |
| Ir—11,95Ce | 2,57 | — | ТЭ |
| Ir—11,88Pr | 2,55 | — | ТЭ |
| Ir—10,4Nd | 2,60 | — | ТЭ |
| Ir—7,5Sm | 2,54 | — | ТЭ |
| Ir—2Th | $3{,}84+4\cdot10^{-5}\,T$ | — | ТЭ |
| Pt—24,9C | 4,6 | 1600 | ТЭ |
| Pt—1,8Ba | 3,5 | — | АЭ |
| Pt—2Ba | 2,2 | 1300 | ТЭ |
| Pt—Ca | 3,0 | — | ТЭ |
| Pt—Sr | 2,3 | — | ТЭ |
| Pt—Ba | 2,2 | — | ТЭ |
| Pt—0,5La | $3{,}98+2\cdot10^{-5}\,T$ | — | ТЭ |
| Pt—2Th | $3{,}9+6\cdot10^{-5}\,T$ | — | ТЭ |
| Au—2Ba | 2,2 | 1100 | ТЭ |
| Au—Pt[*1] | 5,36→5,45 | — | ФЭ |
| Au—Pt[*2] | 5,42→5,58 | — | ФЭ |
| Au—Pt[*3] | 5,36→5,75 | — | ФЭ |
| $AuBa_5$ | 3,18±0,11 | — | ФЭ |
| $AuBa_5$ | 3,19±0,05 | — | КРП |
| $Au_2Ba$ | 4,0 | — | АЭ |
| $Au_5Ba$ | 3,3 | — | АЭ |

[*1] Изменение состава сплава в виде пленки от 11 до 95 % (ат.) Au. Au испаряется на Pt.
[*2] Изменение состава сплава в виде пленки от 15 до 88 % (ат.) Pt. Одновременно испаряются Pt и Au.
[*3] Изменение состава сплава в виде пленки от 12 до 93 % (ат.) Pt. Pt испаряется на Au.



Юк—Э—

ТАБЛИЦА 4.20

### АНИЗОТРОПИЯ ВТОРИЧНОЭМИССИОННЫХ СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛОВ ИРИДИЯ И ε-ФАЗЫ В СИСТЕМЕ Mo—Rh

| Металл или соединение | Параметры | Плоскости монокристалла | | | | Поликристалл |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | (100) | (110) | (111) | | |
| Ir | $\sigma_{max}$ | 2,11 | 1,95 | 1,85 | | 1,80 |
| | $E_{pm}$, эВ | 650 | 650 | 650 | | 800 |
| | $\eta_{max}$ | 0,67 | 0,49 | 0,45 | | — |
| | $E^{II}_{pm}$, эВ | 1200 | 1050 | 1300 | | — |
| | | (0001) | $(10\bar{1}0)$ | $(11\bar{2}0)$ | $(11\bar{2}4)$ | |
| ε-фаза (65 % Rh) | $\sigma_{max}$ | 1,65 | 1,68 | — | 1,75 | 1,6 |
| | $E_{pm}$, эВ | 660 | 560 | — | 520 | 400 |

ТАБЛИЦА 4.21

### ВТОРИЧНОЭМИССИОННЫЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МЕТАЛЛОВ И СОЕДИНЕНИЙ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

| Металл или соединение | $\sigma_{max}$ | $E_{pm}$, эВ | $U^{I}_{кр}$, В |
|---|---|---|---|
| σ-фаза (Nb+37Ir) | 1,60 | 550 | — |
| ε-фаза (Mo+49Rh) | 1,54 | 400 | 115 |
| Mo+68Rh | 1,60 | 400 | 105 |
| Mo+80Rh | 1,66 | 400 | 95 |
| Rh | 1,7 | 600 | — |

ТАБЛИЦА 4.22

### КОЭФФИЦИЕНТ ВТОРИЧНОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИИ СПЛАВОВ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ЛАНТАНОМ, БАРИЕМ И ТОРИЕМ

| Химический состав сплава, % (ат.) | Фазовый состав сплава | $\sigma_{max}$ | |
|---|---|---|---|
| | | основной фазы | сплава |
| Pt+0,5La | $Pt+Pt_5La$ | 1,80 | 1,73 |
| Ir+0,5La | $Ir+Ir_2La$ | 1,80 | 2,47 |
| Os+0,5La | $Os+Os_2La$ | 1,80 | 2,20 |
| Pt+2Th | $Pt+Pt_2Th$ | 1,80 | 1,57 |
| Ir+2Th | $Ir+Ir_5Th$ | 1,80 | 2,00 |
| Os+2Th | $Os+Os_2Th$ | 1,80 | 2,07 |
| Pt+2Ba | $Pt+Pt_5Ba$ | 1,80 | 3,60 |
| Pd+2Ba | $Pd+Pd_5Ba$ | 1,70 | 2,60 |
| Rh+2Ba | $Rh+Rh_2Ba$ | 1,70 | 2,40 |

Легирование платиновых металлов химически активными элементами значительно повышает максимальный коэффициент вторичноэлектронной эмиссии, что можно объяснить присутствием окислов активных элементов, образующихся при плавке. Результаты, полученные Дюбуа Б. Ч. и др. на благородных металлах с добавками лантана, тория и бария, приводятся в табл. 4.22.

## 4.8. Оптические свойства

Оптические свойства изотропного металла описываются показателем преломления $n$ и показателем поглощения $k$, которые определяют фазу и поглощение плоской световой волны, распространяющейся внутри металла:

$$\vec{E}(t, x) = \vec{E}_0 \exp\left\{-i\omega\left[t - \frac{x}{c}(n + ik)\right]\right\},$$

где $\vec{E}$ — электрическое поле световой волны на глубине $x$ от поверхности; $\omega$, $c$ — циклическая частота и скорость световой волны соответственно; $N = n + ik$ — комплексный показатель преломления.

Одноосные кристаллы характеризуются двумя показателями преломления $n_\perp$, $n_\parallel$ и двумя показателями поглощения $k_\perp$, $k_\parallel$ соответственно для направлений $\vec{E} \perp \vec{c}$ и $\vec{E} \parallel \vec{c}$ ($\vec{c}$ — кристаллографическая ось). Наибольшую точность в определении $n$ и $k$ дают поляриметрические методики, в которых измеряют отношение амплитуд и разность фаз отраженного света $s$- и $p$-поляризации [210].

Отражательная способность $R$ при нормальном падении света на металл связана с комплексным показателем преломления $N$ соотношением

$$R = \left|\frac{N-1}{N+1}\right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}$$

и может быть рассчитана из значений $n$ и $k$ или измерена непосредственно из отношения интенсивностей падающей волны к отраженной [211].

Доля падающего излучения, необратимо поглощаемого металлом, называется поглощательной способностью $A$. Для непрозрачных объектов справедливо уравнение $(A + R) = 1$. Тело, способное поглощать все падающее на него излучение, называется абсолютно черным. По определению для абсолютно черного тела при любой температуре $T$ и всех длинах волн $\lambda$ $A(\lambda, T) = 1$.

Излучательная способность определяется отношением плотности потока теплового излучения тела при данной температуре $W(T)$ к плотности потока теплового излучения абсолютно черного тела при той же температуре $W_0(T)$ и согласно закону Кирхгофа равна поглощательной способности этого тела: $\varepsilon = W(T)/W_0(T) = A$.

Различают интегральную излучательную способность $\varepsilon$ (тепловой поток испускается во всем интервале длин волн от $\lambda = 0$ до $\lambda = \infty$) и спектральную излучательную способность $\varepsilon(\lambda)$ [тепловой поток испускается в узком интервале длин волн от $\lambda$ до $(\lambda + d\lambda)$]. Если излучение происходит по нормали к поверхности тела, излучательную способность называют нормальной $\varepsilon_н$. Как и поглощательная способность $A$, она может быть рассчитана из значений оптических постоянных по формуле $\varepsilon_н = 4n/[(n+1)^2 + k^2]$ или измерена экспериментально [212]. Данные о полусферической излучательной способности, представляющей интерес для практики, можно найти в работе [212].



*ТАБЛИЦА 4.23*

ОПТИЧЕСКИЕ ПОСТОЯННЫЕ И ОТРАЖАТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

| $\lambda$, мкм | $n$ | $k$ | $R$, % | Литература, примечание |
|---|---|---|---|---|
| | | Ag | | |
| 0,247 | 1,27 | 1,33 | 26,6 | [213], пленка |
| 0,300 | 1,56 | 1,01 | 17,6 | |
| 0,350 | 0,119 | 1,23 | 82,7 | |
| 0,400 | 0,082 | 2,03 | 93,8 | |
| 0,500 | 0,103 | 3,05 | 96,2 | |
| 1,0 | 0,25 | 6,81 | 97,9 | [214], пленка толщиной $d$=0,7÷1,1 мкм; поляриметрический метод |
| 2,0 | 0,68 | 13,6 | 98,6 | |
| 3,0 | 1,38 | 20,3 | 98,7 | |
| 4,0 | 2,34 | 26,9 | 98,7 | |
| 5,0 | 3,52 | 33,2 | 98,7 | |
| 6,0 | 4,87 | 39,4 | 98,7 | |
| 7,0 | 6,31 | 45,3 | 98,8 | |
| 8,0 | 7,86 | 50,9 | 98,8 | |
| 9,0 | 9,36 | 56,0 | 98,8 | |
| 10,0 | 10,8 | 60,7 | 98,9 | |
| 11,0 | 12,0 | 64,8 | 98,9 | |
| 12,0 | 12,8 | 67,8 | 98,9 | |
| | | Au | | |
| 0,246 | 1,33 | 1,63 | 34,2 | [215], пленка толщиной $d$=0,0185÷0,05 мкм |
| 0,300 | 1,53 | 1,89 | 38,6 | |
| 0,350 | 1,50 | 1,87 | 38,4 | |
| 0,410 | 1,46 | 1,96 | 41,0 | |
| 0,490 | 1,04 | 1,83 | 44,6 | |
| 0,60 | 0,21 | 3,27 | 93,1 | |
| 0,70 | 0,13 | 4,10 | 97,1 | |
| 0,81 | 0,16 | 5,08 | 97,6 | |
| 1,0 | 0,224 | 6,71 | 98,1 | [216], пленка толщиной $d$=0,5÷1,0 мкм; поляриметрический метод |
| 2,0 | 0,546 | 13,9 | 98,9 | |
| 3,0 | 1,17 | 21,0 | 98,9 | |
| 4,0 | 2,04 | 27,9 | 99,0 | |
| 5,0 | 3,27 | 35,2 | 99,0 | |
| 6,0 | 4,70 | 41,7 | 98,9 | |
| 8,0 | 7,82 | 54,6 | 99,0 | |
| 10,0 | 11,5 | 67,5 | 99,0 | |
| 12,0 | 15,4 | 80,5 | 99,1 | |
| | | Ru | | |
| 0,265 | 0,95 | 3,06 | 71,1 | [221], монокристалл электрополированный; поляриметрический метод, $(\vec{E} \perp \vec{c})$ |
| 0,302 | 0,92 | 3,32 | 75,0 | |
| 0,404 | 1,84 | 4,27 | 72,0 | |
| 0,500 | 2,54 | 4,53 | 69,3 | |
| 0,600 | 3,25 | 5,14 | 70,8 | |

| λ, мкм | n | k | R, % | Литература, примечание |
|---|---|---|---|---|
| 0,700 | 4,18 | 4,92 | 67,2 | |
| 0,800 | 4,41 | 4,41 | 63,8 | |
| 0,900 | 4,32 | 4,03 | 61,2 | |
| 1,0 | 4,30 | 3,90 | 60,3 | |
| 1,5 | 1,88 | 6,50 | 85,2 | |
| 2,0 | 2,00 | 9,81 | 92,4 | |
| 2,5 | 1,90 | 14,3 | 96,4 | |
| 3,0 | 3,07 | 17,4 | 96,1 | |
| 4,0 | 6,58 | 20,8 | 94,6 | |
| 5,0 | 8,60 | 23,3 | 94,6 | |
| 7,0 | 12,6 | 30,2 | 95,4 | |
| 10,0 | 17,6 | 38,0 | 96,1 | |
| 14,0 | 22,7 | 50,0 | 97,0 | |
| | | | Os | |
| 0,248 | 1,70 | 3,63 | 66,8 | [222], монокристалл электрополированный; поляриметрический метод, $(\vec{E}\perp\vec{c})$ |
| 0,265 | 1,92 | 3,91 | 67,7 | |
| 0,280 | 2,31 | 4,02 | 65,9 | |
| 0,302 | 2,96 | 3,87 | 61,4 | |
| 0,365 | 3,09 | 4,10 | 63,1 | |
| 0,400 | 3,54 | 4,42 | 64,7 | |
| 0,500 | 5,62 | 3,96 | 62,2 | |
| 0,600 | 5,59 | 2,10 | 53,2 | |
| 0,700 | 4,32 | 1,58 | 43,9 | |
| 0,800 | 3,31 | 1,76 | 38,9 | |
| 0,900 | 2,47 | 2,44 | 45,1 | |
| 1,00 | 1,89 | 3,32 | 61,0 | |
| | | | Rh | |
| 0,265 | 0,60 | 2,22 | 67,9 | [219], поликристалл механически полированный; поляриметрический метод |
| 0,302 | 0,73 | 2,42 | 67,0 | |
| 0,365 | 0,82 | 3,17 | 75,4 | |
| 0,400 | 1,15 | 3,55 | 73,3 | |
| 0,500 | 1,52 | 4,03 | 73,1 | |
| 0,600 | 1,72 | 4,56 | 75,6 | |
| 0,700 | 1,76 | 5,30 | 80,3 | |
| 0,800 | 2,04 | 5,91 | 81,5 | |
| 0,900 | 2,29 | 6,39 | 82,3 | |
| 1,0 | 2,51 | 6,80 | 82,9 | |
| 1,5 | 3,20 | 9,05 | 87,1 | |
| 2,0 | 3,50 | 11,9 | 91,3 | |
| 2,5 | 3,40 | 14,5 | 94,1 | |
| 3,0 | 3,79 | 17,3 | 95,3 | |
| 4,0 | 5,03 | 20,1 | 95,4 | |
| 5,0 | 6,02 | 24,0 | 96,2 | |
| 7,0 | 8,40 | 31,3 | 96,9 | |





| λ, мкм | n | k | R, % | Литература, примечание |
|---|---|---|---|---|
| 10,0 | 12,8 | 42,8 | 97,5 | |
| 14,0 | 17,8 | 56,4 | 98,0 | |
| 18,0 | 21,7 | 64,0 | 98,1 | |
| | | | Ir | |
| 0,302 | 1,42 | 2,81 | 58,7 | [220], поликристалл механически полированный; поляриметрический метод |
| 0,404 | 1,60 | 3,48 | 66,1 | |
| 0,500 | 1,95 | 4,10 | 69,4 | |
| 0,600 | 2,42 | 4,60 | 70,5 | |
| 0,700 | 2,65 | 5,00 | 72,3 | |
| 0,800 | 2,90 | 5,40 | 73,9 | |
| 0,900 | 3,00 | 5,90 | 76,4 | |
| 1,00 | 3,18 | 6,28 | 77,6 | |
| 1,5 | 3,70 | 8,84 | 85,2 | |
| 2,0 | 3,84 | 11,2 | 89,7 | |
| 2,5 | 4,51 | 13,9 | 91,9 | |
| 3,0 | 5,28 | 16,4 | 93,2 | |
| 3,5 | 6,00 | 18,2 | 93,7 | |
| 4,0 | 6,50 | 21,0 | 94,8 | |
| 5,0 | 7,77 | 25,2 | 95,6 | |
| 7,0 | 10,1 | 32,5 | 96,6 | |
| 8,0 | 11,1 | 35,5 | 96,9 | |
| 10,0 | 12,3 | 42,0 | 97,5 | |
| 12,0 | 14,5 | 48,9 | 97,8 | |
| 15,0 | 18,6 | 59,0 | 98,1 | |
| | | | Pd | |
| 1,0 | 2,8 | 6,2 | — | [217], поликристалл электрополированный; поляриметрический метод; сняты с графиков |
| 2,0 | 8,7 | 14,0 | — | |
| 3,0 | 4,5 | 14,1 | — | |
| 4,0 | 4,0 | 15,8 | — | |
| 5,0 | 6,5 | 19,0 | — | |
| 6,0 | 8,3 | 22,7 | — | |
| 7,0 | 10,0 | 24,7 | — | |
| 8,0 | 11,5 | 27,0 | — | |
| 9,0 | 13,2 | 29,5 | — | |
| | | | Pt | |
| 0,265 | 0,94 | 1,96 | 50,6 | [218], поликристалл механически полированный; поляриметрический метод |
| 0,302 | 1,18 | 2,23 | 51,5 | |
| 0,404 | 1,44 | 2,98 | 61,2 | |
| 0,500 | 1,76 | 3,59 | 65,6 | |
| 0,600 | 2,03 | 4,10 | 68,8 | |
| 0,700 | 2,34 | 4,62 | 71,2 | |
| 0,800 | 2,64 | 5,12 | 73,2 | |
| 0,900 | 2,97 | 5,55 | 74,5 | |
| 1,00 | 3,06 | 6,06 | 76,9 | |
| 1,50 | 4,20 | 7,73 | 80,6 | |

| λ, мкм | n | k | R, % | Литература, примечание |
|---|---|---|---|---|
| 2,0 | 4,74 | 8,87 | 83,0 | |
| 3,0 | 4,73 | 12,3 | 89,7 | |
| 4,0 | 5,60 | 16,0 | 92,5 | |
| 5,0 | 7,57 | 20,2 | 93,7 | |
| 7,0 | 9,75 | 24,9 | 94,7 | |
| | | Au—51 % (ат.) Cu | | |
| 0,265 | 1,14 | 1,68 | 38,4 | [223], поликристалл механически полированный; поляриметрический метод |
| 0,302 | 1,33 | 1,71 | 36,3 | |
| 0,400 | 1,26 | 2,05 | 45,9 | |
| 0,500 | 1,20 | 2,38 | 54,3 | |
| 0,600 | 0,65 | 2,95 | 77,2 | |
| 0,700 | 0,63 | 3,93 | 86,1 | |
| 0,800 | 0,72 | 4,70 | 88,5 | |
| 0,900 | 0,79 | 5,37 | 90,1 | |
| 1,00 | 0,84 | 5,91 | 91,2 | |
| | | Pd—50 % (ат.) In | | |
| 0,248 | 1,26 | 1,57 | 33,4 | [224], монокристалл электрополированный, 8° от (100); поляриметрический метод |
| 0,280 | 1,37 | 1,50 | 30,3 | |
| 0,302 | 1,46 | 1,55 | 30,9 | |
| 0,400 | 1,46 | 1,96 | 41,0 | |
| 0,500 | 1,55 | 2,02 | 41,4 | |
| 0,600 | 0,89 | 2,00 | 53,0 | |
| 0,700 | 0,53 | 2,83 | 79,6 | |
| 0,800 | 0,29 | 3,51 | 91,7 | |
| 0,900 | 0,22 | 4,03 | 95,0 | |
| 1,0 | 0,37 | 5,10 | 94,7 | |
| 1,5 | 1,43 | 9,83 | 94,4 | |
| 2,0 | 1,95 | 13,1 | 95,7 | |
| 3,0 | 4,10 | 18,5 | 95,5 | |
| 4,0 | 4,70 | 22,7 | 96,6 | |
| 5,0 | 5,90 | 26,8 | 96,9 | |
| 7,0 | 9,80 | 34,8 | 97,1 | |
| 8,0 | 12,4 | 39,0 | 97,2 | |
| 10,0 | 15,2 | 50,1 | 97,8 | |
| 14,0 | 33,8 | 81,7 | 98,3 | |
| | | Rh — 48 % (ат.) Fe | | |
| 0,302 | 0,92 | 2,33 | 59,6 | [225], поликристалл механически полированный; поляриметрический метод |
| 0,400 | 1,22 | 2,96 | 64,4 | |
| 0,500 | 1,60 | 3,42 | 65,3 | |
| 0,600 | 2,00 | 4,09 | 68,9 | |
| 0,800 | 2,62 | 5,02 | 72,6 | |
| 1,0 | 3,20 | 5,64 | 74,1 | |
| 1,5 | 4,50 | 6,90 | 76,9 | |
| 2,5 | 6,40 | 9,16 | 81,5 | |





| λ, мкм | n | k | R, % | Литература, примечание |
|---|---|---|---|---|
| 5,0 | 10,3 | 12,8 | 85,9 | |
| 8,0 | 13,6 | 15,8 | 88,3 | |
| 10,0 | 15,7 | 17,2 | 89,1 | |
| 15,0 | 17,4 | 18,9 | 90,0 | |
| 15,0 | 19,9 | 21,7 | 91,2 | |
| 17,0 | 20,8 | 22,9 | 91,8 | |

В металлах в процессах оптического поглощения, отражения и излучения участвует только тонкий поверхностный слой ≃15÷100 нм, поэтому физико-химическое состояние поверхности и ее зеркальность заметно влияют на все оптические характеристики. Ввиду этого в табл. 4.23—4.25 везде указан способ приготовления зеркальной поверхности образцов.

Все оптические характеристики зависят от длины световой волны и температуры. Их спектральные зависимости определяются электронно-

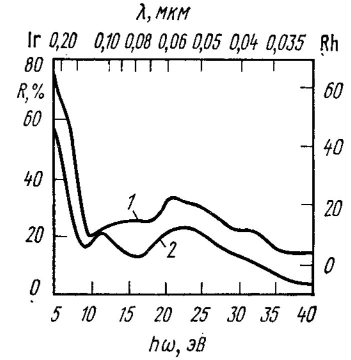



Рис. 4.21. Отражательная способность $R$ поликристаллических механически полированных образцов родия (*1*) и иридия (*2*) при $T$ =300 К [226]

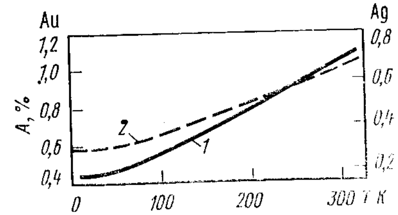



**Рис. 4.22. Температурная зависимость поглощательной способности $A$ монокристаллического золота (*1*) и поликристаллического серебра (*2*) при λ=2,6 мкм [227]**

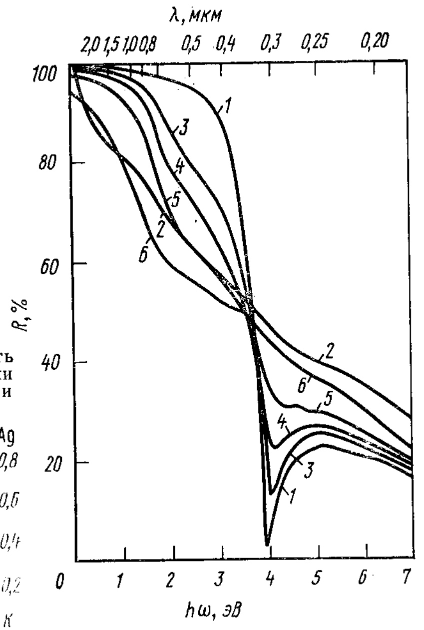



Рис. 4.23. Отражательная способность $R$ Ag, Pd и сплавов Ag—Pd при $T$ =293 К:
*1* — Ag; *2* — Pd; *3* — 10 % (ат.) Pd; *4* — 20 % (ат.) Pd; *5* — 30 % (ат.) Pd; *6* — 50 % (ат.) Pd [228]

*ТАБЛИЦА 4.24*

ИНТЕГРАЛЬНАЯ ИЗЛУЧАТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ

| T, К | ε | T, К | ε |
|---|---|---|---|
| Au [229] | | Rh [212] | |
| 300—1400 | 0,02—0,03 | 900 | 0,053 |
| Pt [212] | | 1000 | 0,059 |
| | | 1100 | 0,066 |
| | | 1200 | 0,073 |
| 400 | 0,029 | 1300 | 0,079 |
| 600 | 0,052 | 1400 | 0,086 |
| 800 | 0,080 | 1600 | 0,100 |
| 1000 | 0,107 | Pd [212] | |
| 1200 | 0,129 | 1000 | 0,089 |
| 1400 | 0,146 | 1100 | 0,101 |
| 1500 | 0,154 | 1200 | 0,113 |
| 1600 | 0,162 | 1300 | 0,126 |
| 1700 | 0,168 | 1400 | 0,138 |
| 1800 | 0,174 | 1500 | 0,150 |
| 2000 | 0,184 | 1600 | 0,162 |

энергетическим спектром металлов и несут информацию о распределении электронных состояний в зонных спектрах металлов и параметрах электронов проводимости (рис. 4.21—4.23).

Оптические постоянные $n$, $k$, отражательная способность $R$, поглощательная способность $A$ и излучательная способность $\varepsilon$ — безразмерные величины. Экспериментальная точность определения их абсолютных значений составляет 2—6 % ($n$, $k$), 1—5 % ($R$, $A$) и 2—10 % [$\varepsilon(\lambda)$, $\varepsilon$].

*ТАБЛИЦА 4.25*

СПЕКТРАЛЬНАЯ ИЗЛУЧАТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ

| λ, мкм | T, К | ε (λ) | Литература |
|---|---|---|---|
| | | Ag | |
| 0,66 | 1000—2000 | 0,050 | [230], снято с графика |
| | | Au | |
| 0,66 | 1100—2000 | 0,13—0,15 | [230] |





| λ, мкм | T, К | ε (λ) | Литература |
|---|---|---|---|
| 0,4 | 323 | 0,70 | [231], снято с графика |
| | 1273 | 0,69 | |
| 0,5 | 323 | 0,60 | |
| | 1273 | 0,57 | |
| 0,6 | 323 | 0,19 | |
| | 1273 | 0,25 | |
| 0,7 | 323 | 0,12 | |
| | 1273 | 0,14 | |
| 0,8 | 323 | 0,10 | |
| | 1273 | 0,12 | |
| | | Pd | |
| 0,65 | 1000 | 0,400 | [212] |
| | 1100 | 0,387 | |
| | 1200 | 0,373 | |
| | 1300 | 0,360 | |
| | 1400 | 0,346 | |
| | 1500 | 0,333 | |
| | 1600 | 0,319 | |
| | 1700 | 0,306 | |
| | | Pt | |
| 0,66 | 1200 | 0,283 | [232] |
| | 1400 | 0,287 | |
| | 1500 | 0,289 | |
| | 1600 | 0,291 | |
| | 1700 | 0,293 | |
| | 1800 | 0,295 | |
| | 1900 | 0,297 | |
| 0,4 | 323 | 0,54 | [231] |
| | 1273 | 0,57 | |
| | 1473 | 0,58 | |
| | 1673 | 0,60 | |
| 0,8 | 323 | 0,32 | |
| | 1273 | 0,35 | |
| | 1473 | 0,39 | |
| | | Rh | |
| 0,66 | 1350 | 0,260 | [233] |
| | 1450 | 0,251 | |
| | 1550 | 0,239 | |
| | 1650 | 0,235 | |
| | 1750 | 0,229 | |
| | 1850 | 0,220 | |

| λ, мкм | *T*, K | ε (λ) | Литература |
|---|---|---|---|
| | 1950 | 0,210 | |
| | 2150 | 0,200 | |
| | | **Ir** | |
| 0,66 | 1300 | 0,272 | [234] |
| | 1500 | 0,262 | |
| | 1800 | 0,248 | |
| | 2000 | 0,238 | |
| | 2200 | 0,229 | |
| | 2500 | 0,215 | |
| 1,0 | 300 | 0,21 | [235], рассчитано по *n* и *k* |
| | 1100 | 0,22 | |
| | 1500 | 0,23 | |
| | 2400 | 0,24 | |
| | 3000 | 0,25 | |
| 2,0 | 300 | 0,10 | |
| | 1100 | 0,14 | |
| | 1500 | 0,16 | |
| | 2400 | 0,19 | |
| | 3000 | 0,18 | |
| | | **Ru** | |
| 0,655 | 1200 | 0,45 | [236], снято с графика |
| | 1400 | 0,36 | |
| | 1600 | 0,33 | |
| | 1800 | 0,32 | |
| | 2000 | 0,31 | |
| | 2200 | 0,31 | |
| | 2400 | 0,32 | |
| | | **Os** | |
| 0,655 | 1400 | 0,46 | [236] |
| | 1600 | 0,41 | |
| | 1800 | 0,38 | |
| | 2000 | 0,37 | |
| | 2200 | 0,37 | |
| | 2400 | 0,38 | |



## 4.9. Магнитные свойства

*Основные понятия*

Во внешнем магнитном поле металл приобретает магнитный момент *M*, пропорциональный этому полю. Коэффициент пропорциональности называется объемной магнитной восприимчивостью ($\chi_V$). Обычно пользуются удельной магнитной восприимчивостью:

$$\chi_m = \chi_V / \rho,$$

где ρ — плотность металла, выраженная в кг/м³ ($10^3$ г/см³).

Магнитный момент металла в магнитном поле может быть направлен по направлению действия поля и против, в соответствии с этим магнитная восприимчивость имеет разные знаки. Металлы с $\chi_m > 0$ называются парамагнетиками (Ru, Rh, Pd, Os, Ir и Pt), с $\chi_m < 0$ — диамагнетиками (Au, Ag).

*Факторы, влияющие на величину магнитной восприимчивости*

На величину магнитной восприимчивости диамагнитных и парамагнитных металлов, особенно при низких температурах, значительно влияют примеси ферромагнитных металлов, имеющих большой магнитный момент. Ферромагнитные примеси приводят к значительному возрастанию $\chi_m$ с понижением температуры.

В монокристаллах или текстурированных образцах г. п. у. металлов, например рутения, осмия, величина магнитной восприимчивости зависит от ориентации магнитного поля относительно кристаллографических осей.

Магнитная восприимчивость металла определяется магнитными моментами ионного остова и электронов проводимости. Так как электроны проводимости играют существенную роль в формировании суммарного магнитного момента, магнитная восприимчивость диамагнитных и парамагнитных металлов непосредственно связана с их электронной структурой [237].

С существующими методами измерения магнитной восприимчивости можно ознакомиться в монографии В. И. Чечерникова [238].

В табл. 4.26 приведены значения магнитной восприимчивости благородных металлов, полученные методом Фарадея в постоянных полях напряженностью ~1 Тл.

*ТАБЛИЦА 4.26*

УДЕЛЬНАЯ МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

| *T*, K | $\chi_m$, $10^{-9}$ м³/кг |
|---|---|
| Au (99,9999 %) [239] | |
| 7,8 | —0,1426 |
| 17,1 | —0,1427 |
| 29,9 | —0,1428 |
| 49,7 | —0,1430 |
| 82,3—199,1 | —0,1432 |
| 235,5 | —0,1431 |
| 291,2 | —0,1431 |

| $T$, К | $\chi_m$, $10^{-9}$ м³/кг |
|---|---|
| **Au (99,999 %) [240]** | |
| 295 | $-0{,}1430_3$ |
| 500 | $-0{,}1428_9$ |
| 700 | $-0{,}1424_9$ |
| 900 | $-0{,}1419_6$ |
| 975 | $-0{,}1417_3$ |
| **Ag (99,9999 %) [239]** | |
| 5 | —0,1826 |
| 28 | —0,1825 |
| 55 | —0,1824 |
| 80,7 | —0,1823 |
| 100 | —0,1822 |
| 120 | —0,1820 |
| 178 | —0,1816 |
| 240 | —0,1808 |
| 292 | —0,1801 |
| **Ag (99,999 %) [240]** | |
| 295 | $-0{,}1807_2$ |
| 400 | $-0{,}1792_9$ |
| 500 | $-0{,}1780_4$ |
| 600 | $-0{,}1769_6$ |
| 700 | $-0{,}1763_9$ |
| 800 | $-0{,}1760_5$ |
| 900 | $-0{,}1776_0$ |
| 975 | $-0{,}1786_9$ |
| **Pt (99,99 %) [241]** | |
| 20 | 1,094 |
| 30 | 1,086 |
| 40 | 1,080 |
| 50 | 1,076 |
| 60 | 1,073 |
| 70 | 1,070 |
| 80 | 1,068 |
| 90 | 1,067 |





| $T$, К | $\chi_m$, $10^{-9}$ м³/кг |
|---|---|
| 100 | 1,065 |
| 110 | 1,064 |
| 130 | 1,059 |
| 150 | 1,052 |
| 170 | 1,044 |
| 190 | 1,034 |
| 210 | 1,022 |
| 230 | 1,011 |
| 250 | 0,998 |
| 270 | 0,986 |
| 293 | 0,971 |
| **Pt (99,999 %) [242]** | |
| 80 | 1,070 |
| 100 | 1,068 |
| 150 | 1,055 |
| 200 | 1,030 |
| 250 | 1,000 |
| 300 | 0,985 |
| 350 | 0,943 |
| 400 | 0,907 |
| 450 | 0,869 |
| 500 | 0,835 |
| 550 | 0,804 |
| 600 | 0,778 |
| 650 | 0,754 |
| 700 | 0,733 |
| 750 | 0,712 |
| 800 | 0,694 |
| 850 | 0,677 |
| 900 | 0,606 |
| 950 | 0,641 |
| 1000 | 0,623 |
| 1050 | 0,607 |
| 1100 | 0,590 |
| 1150 | 0,576 |
| 1200 | 0,560 |
| 1250 | 0,545 |
| 1300 | 0,533 |
| 1350 | 0,522 |
| 1400 | 0,512 |
| 1450 | 0,503 |
| 1500 | 0,494 |
| 1550 | 0,486 |
| 1600 | 0,479 |
| 1650 | 0,472 |
| 1700 | 0,467 |
| 1750 | 0,462 |
| 1800 | 0,458 |
| 1850 | 0,452 |

| $T$, К | $\chi_m$, $10^{-9}$ м³/кг |
|---|---|
| Pd (99,99 %) [241] | |
| 20 | 7,323 |
| 30 | 7,334 |
| 40 | 7,376 |
| 50 | 7,438 |
| 60 | 7,496 |
| 70 | 7,543 |
| 80 | 7,564 |
| 90 | 7,543 |
| 100 | 7,506 |
| 110 | 7,444 |
| 120 | 7,370 |
| 130 | 7,276 |
| 140 | 7,172 |
| 150 | 7,062 |
| 160 | 6,947 |
| 170 | 6,831 |
| 190 | 6,575 |
| 210 | 6,308 |
| 230 | 6,052 |
| 250 | 5,791 |
| 270 | 5,534 |
| 293 | 5,231 |
| Pd (99,9 %) [242] | |
| 80 | 7,213 |
| 100 | 7,146 |
| 150 | 6,735 |
| 200 | 6,225 |
| 250 | 5,700 |
| 300 | 5,155 |
| 350 | 4,643 |
| 400 | 4,231 |
| 450 | 3,897 |
| 500 | 3,607 |
| 550 | 3,358 |
| 600 | 3,144 |
| 650 | 2,947 |
| 700 | 2,705 |
| 750 | 2,601 |
| 800 | 2,449 |
| 850 | 2,314 |
| 900 | 2,201 |
| 950 | 2,093 |
| 1000 | 1,981 |
| 1050 | 1,875 |
| 1100 | 1,780 |
| 1150 | 1,699 |





| $T$, К | $\chi_m$, $10^{-9}$ м³/кг |
|---|---|
| 1200 | 1,626 |
| 1250 | 1,556 |
| 1300 | 1,495 |
| 1350 | 1,434 |
| 1400 | 1,376 |
| 1450 | 1,322 |
| 1500 | 1,272 |
| 1550 | 1,232 |
| 1600 | 1,199 |
| 1650 | 1,172 |
| 1700 | 1,144 |
| 1750 | 1,124 |
| 1800 | 1,104 |
| 1850 | 1,043 |
| Pd [243] | |
| 1827 (т.) | 1,079 |
| 1827 (ж.) | 1,011 |
| Ru (99,9 %) [242] | |
| 80 | 0,381 |
| 100 | 0,381 |
| 150 | 0,383 |
| 200 | 0,384 |
| 250 | 0,385 |
| 300 | 0,385 |
| 350 | 0,387 |
| 400 | 0,391 |
| 450 | 0,395 |
| 500 | 0,398 |
| 550 | 0,404 |
| 600 | 0,411 |
| 650 | 0,420 |
| 700 | 0,430 |
| 750 | 0,441 |
| 800 | 0,453 |
| 850 | 0,463 |
| 900 | 0,473 |
| 950 | 0,483 |
| 1000 | 0,494 |
| 1050 | 0,505 |
| 1100 | 0,517 |
| 1150 | 0,529 |
| 1200 | 0,541 |
| 1250 | 0,552 |
| 1300 | 0,563 |
| 1350 | 0,577 |
| 1400 | 0,592 |
| 1450 | 0,608 |
| 1500 | 0,621 |

| $T$, К | $\chi_m$, $10^{-9}$ м³/кг | |
|---|---|---|
| 1550 | 0,635 | |
| 1600 | 0,651 | |
| 1650 | 0,664 | |
| 1700 | 0,676 | |
| 1750 | 0,689 | |
| 1800 | 0,705 | |
| 1850 | 0,719 | |
| Ru (монокристалл) [244] | | |
| | $\chi_{\parallel}$ | $\chi_{\perp}$ |
| 20,4 | 0,317 | 0,411 |
| 50 | 0,318 | 0,412 |
| 100 | 0,320 | 0,415 |
| 200 | 0,333 | 0,425 |
| 293 | 0,348 | 0,437 |
| Rh (99,99 %) [241] | | |
| 20 | 0,926 | |
| 50 | 0,929 | |
| 100 | 0,936 | |
| 150 | 0,946 | |
| 200 | 0,960 | |
| 250 | 0,976 | |
| 293 | 0,990 | |
| Rh (99,99 %) [242] | | |
| 80 | 0,974 | |
| 100 | 0,978 | |
| 150 | 0,987 | |
| 200 | 1,007 | |
| 250 | 1,023 | |
| 300 | 1,043 | |
| 350 | 1,061 | |
| 400 | 1,084 | |
| 450 | 1,106 | |
| 500 | 1,126 | |
| 550 | 1,151 | |
| 600 | 1,178 | |
| 650 | 1,203 | |
| 700 | 1,230 | |
| 750 | 1,254 | |
| 800 | 1,282 | |
| 850 | 1,316 | |
| 900 | 1,335 | |
| 950 | 1,371 | |
| 1000 | 1,397 | |
| 1050 | 1,424 | |
| 1100 | 1,451 | |





| $T$, К | $\chi_m$, $10^{-9}$ м³/кг |
|---|---|
| 1150 | 1,479 |
| 1200 | 1,503 |
| 1250 | 1,526 |
| 1300 | 1,549 |
| 1350 | 1,573 |
| 1400 | 1,598 |
| 1450 | 1,618 |
| 1500 | 1,635 |
| 1550 | 1,652 |
| 1600 | 1,669 |
| 1650 | 1,692 |
| 1700 | 1,714 |
| 1750 | 1,726 |
| 1800 | 1,744 |
| 1850 | 1,779 |
| Os (99,97 %) [242] | |
| 80 | 0,0678 |
| 100 | 0,0677 |
| 150 | 0,0675 |
| 200 | 0,0678 |
| 250 | 0,0683 |
| 300 | 0,0690 |
| 350 | 0,0699 |
| 400 | 0,0707 |
| 450 | 0,0717 |
| 500 | 0,0727 |
| 550 | 0,0740 |
| 600 | 0,0752 |
| 650 | 0,0765 |
| 700 | 0,0780 |
| 750 | 0,0794 |
| 800 | 0,0808 |
| 850 | 0,0823 |
| 900 | 0,0840 |
| 950 | 0,0858 |
| 1000 | 0,0878 |
| 1050 | 0,0890 |
| 1100 | 0,0922 |
| 1150 | 0,0948 |
| 1200 | 0,0975 |
| 1250 | 0,1003 |
| 1300 | 0,1036 |
| 1350 | 0,1072 |
| 1400 | 0,1105 |
| 1450 | 0,1140 |
| 1500 | 0,1178 |
| 1550 | 0,1218 |
| 1600 | 0,1262 |
| 1650 | 0,1308 |

| $T$, К | $\chi_m$, $10^{-9}$ м³/кг | |
|---|---|---|
| 1700 | 0,1356 | |
| 1750 | 0,1403 | |
| 1800 | 0,1452 | |
| 1850 | 0,1504 | |
| Os (монокристалл) [245] | | |
| | $\chi_{\parallel}$ | $\chi_{\perp}$ |
| 20,4 | 0,0197 | 0,0625 |
| 50 | 0,0197 | 0,0625 |
| 100 | 0,0236 | 0,0628 |
| 200 | 0,0255 | 0,0644 |
| 293 | 0,0280 | 0,0665 |
| Ir (99,999 %) [242] | | |
| 80 | 0,1166 | |
| 100 | 0,1182 | |
| 150 | 0,1200 | |
| 200 | 0,1222 | |
| 250 | 0,1234 | |
| 300 | 0,1255 | |
| 350 | 0,1279 | |
| 400 | 0,1307 | |
| 450 | 0,1334 | |
| 500 | 0,1359 | |
| 550 | 0,1389 | |
| 600 | 0,1421 | |
| 650 | 0,1451 | |
| 700 | 0,1483 | |
| 750 | 0,1518 | |
| 800 | 0,1561 | |
| 850 | 0,1612 | |
| 900 | 0,1659 | |
| 950 | 0,1710 | |
| 1000 | 0,1761 | |
| 1050 | 0,1817 | |
| 1100 | 0,1870 | |
| 1150 | 0,1922 | |
| 1200 | 0,1977 | |
| 1250 | 0,2028 | |
| 1300 | 0,2078 | |
| 1350 | 0,2133 | |
| 1400 | 0,2188 | |
| 1450 | 0,2234 | |
| 1500 | 0,2297 | |
| 1550 | 0,2355 | |
| 1600 | 0,2410 | |
| 1650 | 0,2464 | |
| 1700 | 0,2518 | |





| $T$, К | $\chi_m$, $10^{-9}$ м³/кг |
|---|---|
| 1750 | 0,2584 |
| 1800 | 0,2645 |
| 1850 | 0,2718 |

Примечание. $\chi_{\parallel}$, $\chi_{\perp}$ — магнитная восприимчивость при $H \parallel c$ и $H \perp c$ соответственно ($c$ — гаксагональная ось).

## 4.10. Эффект Холла

*Основные понятия*

В 1879 г. Холл обнаружил эффект, заключающийся в возникновении поперечного электрического поля в пластинке с током при помещении ее в магнитное поле.

Эффект Холла является следствием проявления лоренцовских сил, которые действуют на движущийся электрический заряд в поперечном магнитном поле ($\overline{H}$). Направление этих сил перпендикулярно направлению действующего магнитного поля и скорости заряда. В результате создается избыток заряда и возникает поперечное электрическое поле ($\overline{E}$).

Допустим, электрический ток $j_x$ течет через пластинку в направлении $x$, т. е. скорость заряда $v_x$ направлена вдоль оси $x$, магнитное поле направлено вдоль оси $z$ (рис. 4.24). Сила Лоренца в этом случае рассчитывается так:

$$F_y = e\,[E_y - (v_x H_z)/c],$$

где $e$ — заряд; $v_x$ — скорость заряда; $E_y$ — напряженность электрического поля; $c$ — скорость света.

Поперечное электрическое поле $E_y$, компенсирующее действие магнитного поля на заряд, определяется из условия $F_y = 0$:

$$E_y = v_x H_z/c = j_x H_z/nec,$$

где $j_x = nev_x$ — плотность тока; $n$ — концентрация носителей тока.

Отношение $R_H = E_y/j_x H_z = 1/nec$ называется постоянной Холла. Если носителями заряда являются электроны ($e<0$), то $R_H$ отрицательно, если дырки ($e>0$), то $R_H$ положительно. В реальных металлах, особенно переходных, проводимость одновременно осуществляется и электронами, и дырками. Выражение для $R_H$ в металлах с двумя типами носителей заряда имеет более сложный вид [237, 246].

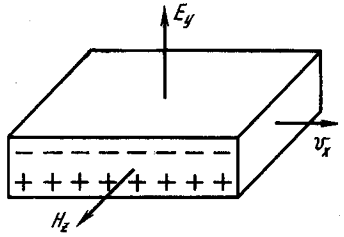



Рис. 4.24. Схема эффекта Холла: $v_x$ — скорость заряда; $H_z$ — напряженность магнитного поля; $E_y$ — поперечное электрическое поле (поле Холла)

В системе СИ коэффициент Холла выражается в м³/Кл, а магнитная индукция — в теслах (Тл).

Существуют различные методы измерения эффекта Холла [247]:

ТАБЛИЦА 4.27

КОЭФФИЦИЕНТ ХОЛЛА БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

| T, K | B, Тл | $R_H$, $10^{-11}$ м³/Кл |
|---|---|---|
| **Au (99,9999 %) [248]** | | |
| 4,2 | 1,5 | —9,75 |
| 20 | 1,5 | —9,5 |
| 50 | 1,5 | —7,8 |
| 70 | 1,5 | —7,2 |
| 100 | 1,5 | —7,1 |
| 250 | 1,5 | —7,2 |
| 300 | 1,5 | —7,25 |
| **Au (99,99 %) [249]** | | |
| 80 | 1,44 | —6,95 |
| 200 | 1,44 | —6,92 |
| 300 | 1,44 | —7,02 |
| 400 | 2,02 | —7,14 |
| 600 | 2,02 | —7,35 |
| 800 | 2,02 | —7,55 |
| **Au (ж.) [250]** | | |
| 1336—1423 | Переменное поле 50 Гц | —11,8 |
| **Ag (99,9999 %) [248]** | | |
| 4,2 | 1,5 | —11,2 |
| 20 | 1,5 | —11,4 |
| 50 | 1,5 | —10,0 |
| 70 | 1,5 | —9,1 |
| 100 | 1,5 | —8,9 |
| 130 | 1,5 | —8,8 |
| 200 | 1,5 | —8,7 |
| 260 | 1,5 | —8,8 |
| 290 | 1,5 | —9,0 |
| **Ag (99,9999 %) [251]** | | |
| 77,4 | 0,51 | —9,15 |
| **Ag (99,99 %) [249]** | | |
| 90 | 1,44 | —8,95 |
| 200 | 1,44 | —8,77 |
| 300 | 1,44 | —8,86 |
| 400 | 2,02 | —9,01 |
| 600 | 2,02 | —9,32 |
| 800 | 2,02 | —9,66 |
| **Ag (ж.) [250]** | | |
| 1233—1373 | Переменное поле 50 Гц | —12,24 |
| **Ag (99,999 %) [252]** | | |
| 1273 | — | —11,6 |
| **Pt (99,99 %) [253]** | | |
| 293 | 1,44 | —1,94 |
| **Pt (99,9 %) [254]** | | |
| 83 | 0,54 | —2,03 |
| 173 | 0,54 | —1,81 |
| 273 | 0,54 | —2,14 |
| 573 | 0,54 | —2,53 |
| 873 | 0,54 | —2,78 |
| **Pd (спектр. чистоты) [255]** | | |
| 2 | 1,4 | —12,1 |
| 34 | 1,4 | —10,7 |
| 50 | 1,4 | —8,8 |
| 75 | 1,4 | —6,6 |
| 110 | 1,4 | —6,2 |
| 140 | 1,4 | —6,6 |
| 175 | 1,4 | —7,0 |
| 230 | 1,4 | —7,05 |
| 310 | 1,4 | —7,5 |
| **Pd (99,99 %) [249]** | | |
| 293 | 1,4 | —7,5 |
| **Ru (99,99 %) [256]** | | |
| 293 | 4,47 | +22 |



*Продолжение табл. 4.27*

| T, K | B, Тл | $R_H$, $10^{-11}$ м³/Кл |
|---|---|---|
| **Ru (99,8 %) [257]** | | |
| 100 | 1,5 | +9,5 |
| 160 | 1,5 | +9,0 |
| 210 | 1,5 | +10,0 |
| 290 | 1,5 | +7,0 |
| 410 | 1,5 | +6,0 |
| 510 | 1,5 | +5,0 |
| 575 | 1,5 | +4,5 |
| 700 | 1,5 | +4,5 |
| 750 | 1,5 | +4,2 |
| **Ru*¹ (монокристалл) [258]** | | |
| 293 | 1,2 ⊥ c | +17,5 |
| 293 | 1,2 ‖ c | +11,1 |
| **Rh (99,9 %) [249]** | | |
| 90 | 1,45 | +4,5 |
| 130 | 1,45 | +4,8 |
| 200 | 1,45 | +4,8 |
| 300 | 1,45 | +4,8 |
| 400 | 2,02 | +4,7 |
| 490 | 2,02 | +4,5 |
| 600 | 2,02 | +4,3 |
| 790 | 2,02 | +4,0 |
| 900 | 2,02 | +3,6 |
| 81 | 2,33 | +3,49 |
| 300 | 4,5 | +3,18 |
| **Ir*² (монокристалл) [260]** | | |
| 300 | 4,5 | +2,3 |

*¹ В монокристалле рутения $\rho_{293K}/\rho_{4,2K}=100$.

*² В монокристалле иридия $\rho_{293K}/\rho_{4,2K}=150$.

метод постоянного тока и постоянного магнитного поля, частотные методы измерения. Наиболее простым и распространенным для металлов является первый метод.

Результаты измерения коэффициента Холла в благородных металлах приведены в табл. 4.27.

## 4.11. Механические свойства

*Упругие и прочностные свойства*

Упругие свойства металлов являются структурно-нечувствительными и связаны с природой сил сцепления, характером связей, кристаллическим строением и т. п. На практике исходное упругое напряжение и деформированное состояние определяют характер пластического деформирования металлов.

Упругие свойства благодорных металлов при комнатной температуре приведены в табл. 4.28. Упругие константы монокристаллов металлов обнаруживают заметную анизотропию. В табл. 4.29 приведены значения $E$, определенные для различных кристаллографических плоскостей и температур (табл. 4.30). Серебро, палладий, платина и золото обладают самыми низкими упругими характеристиками, сравнительно низкой твердостью и временным сопротивлением. Эти металлы легко деформируются.

Прочностные характеристики — твердость, временное сопротивление, предел текучести, относительное удлинение, сужение — являются наиболее распространенными и широко применяемыми в практике характеристиками свойств металлов (табл. 4.31).

*ТАБЛИЦА 4.28*

### УПРУГИЕ СВОЙСТВА БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ [9, 261]

| Металл | *E*, ГПа | *G*, ГПа | μ |
|---|---|---|---|
| Ru | 485 | 172 | 0,31 |
| | 447 | | |
| Rh | 386,4 | 153 | 0,36 |
| Pd | 123,6 | 51 | 0,52 |
| | 121 | | |
| Ag | 80 | 27 | 0,367 |
| | 82 | 29 | 0,37 |
| Os | 570 | 220 | 0,28 |
| Ir | 538,3 | 214 | 0,28 |
| Pt | 173,2 | 67 | 0,36 |
| Au | 81 | 28 | 0,42 |

*ТАБЛИЦА 4.29*

### МОДУЛЬ УПРУГОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ [9, 262]

| Металл | *E*, ГПа | | |
|---|---|---|---|
| | <111> | <110> | <100> |
| Pd | 187 | 129 | 65 |
| Ag | 115 | 81,3 | 43,5 |
| Ir | 662 | 47,4 | — |
| Au | 114 | 81 | 42 |

*ТАБЛИЦА 4.30*

### МОДУЛЬ УПРУГОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ [262]

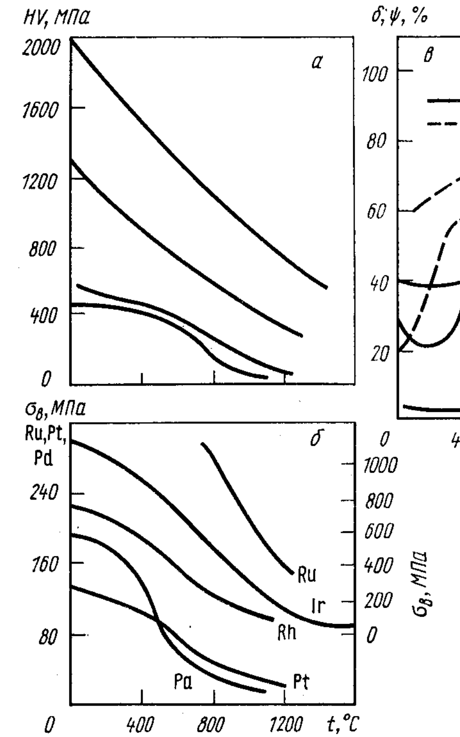
| Металл | *E*, ГПа | | | *t*, °C | Металл | *E*, ГПа | | | *t*, °C |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $c_{11}$ | $c_{12}$ | $c_{44}$ | | | $c_{11}$ | $c_{12}$ | $c_{44}$ | |
| Pd | 234,1 | 176,1 | 71,2 | —273 | Ag | 131,4 | 97,3 | 51,1 | —273 |
| | 232,8 | 177,0 | 70,2 | —193 | | 124,0 | 93,4 | 46,1 | 20 |
| | 227,0 | 174,3 | 70,6 | —73 | Au | 201,6 | 169,7 | 45,4 | —273 |
| | 226,6 | 175,2 | 71,5 | 7 | | | | | |

*ТАБЛИЦА 4.31*

### МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ТЕХНИЧЕСКОЙ ЧИСТОТЫ В ОТОЖЖЕННОМ СОСТОЯНИИ [9, 261—264]

| Металл | HV (HB), МПа | $\sigma_в$, МПа | $\sigma_{0,2}$, МПа | δ, % | ψ, % |
|---|---|---|---|---|---|
| Ru | 2000—3000 | 500—600 | 350—400 | 3—10 | 2—3 |
| Rh | 1000—1300 | 400—560 | 70—100 | 8—15 | 20—25 |
| Pd | 380—460 | 180—200 | 50—70 | 25—35 | 80—85 |
| Ag | 245—250 | 140—160 | 20—25 | 40—50 | 80—95 |
| Os | 3000—4000 | — | — | 0 | 0 |
| Ir | 1700—2200 | 400—500 | 90—120 | 6—10 | 10—15 |
| Pt | 390—420 | 120—160 | 60—80 | 40—50 | 95—100 |
| Au | 220—250 | 120—130 | 10—25 | 45—50 | 90—95 |





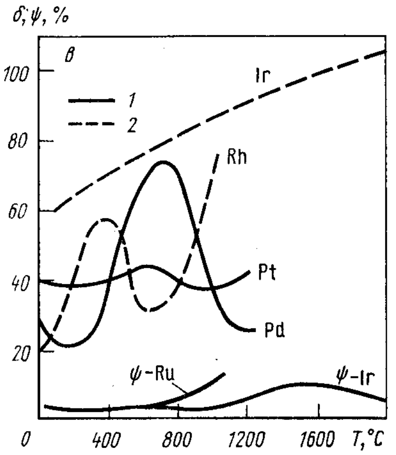




Рис. 4.25. Влияние температуры на твердость (*а* — сверху вниз: Ir, Rh, Pt, Pd), прочность (*б*), пластичность (*в*) платиновых металлов:

*1* — поликристалл; *2* — монокристалл

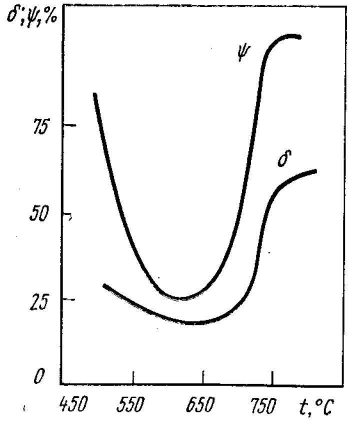



Рис. 4.26. Изменение пластичности литого серебра в зависимости от температуры [29]

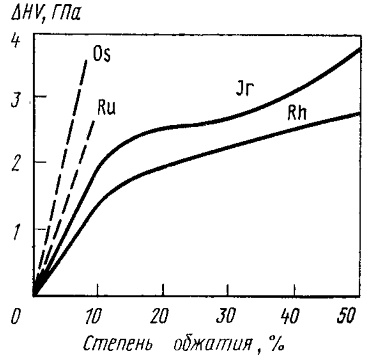



Рис. 4.27. Изменение твердости родия, иридия, рутения и осмия в зависимости от степени обжатия [269]

ТАБЛИЦА 4.32

### ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА МОДУЛЬ УПРУГОСТИ, ГПа БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ [264]

| t, °C | Ru | Rh | Pd | Ag | Os | Ir | Pt | Au |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| —278 | — | — | — | 89,7 | — | — | — | 84,9 |
| —187 | — | 400 | — | 89 | — | 549 | 170 | 82,4 |
| 20 | 430 | 380 | 116 | 81 | 570 | 538 | 152 | 77 |
| 100 | — | 370 | 115 | — | — | — | 149 | — |
| 200 | — | 359 | 113 | 77 | — | — | 145 | 75 |
| 300 | — | 348 | 111 | — | — | — | 141 | — |
| 400 | — | 337 | 110 | 67 | — | — | 138 | 69 |
| 500 | — | 327 | 108 | 61 | — | — | 134 | 66 |
| 600 | — | 315 | 107 | 57 | — | 468 | 130 | 62 |
| 700 | — | 305 | 105 | 52 | — | — | 127 | — |
| 750 | — | — | — | — | — | — | — | 58 |
| 800 | — | 293 | 103 | 46 | — | — | 123 | 54 |
| 900 | — | — | — | 41 | — | — | 120 | — |
| 960 | — | — | — | 35 | — | — | — | — |
| 1000 | — | — | — | — | — | 427 | — | 45 |

*Влияние температуры на механические свойства*

Влияние температуры часто оказывается весьма сложным, так как, кроме чисто физического воздействия (атомная подвижность), в металлах могут происходить различные физико-химические процессы (дисперсионное твердение, окисление, восстановление, растворение или выделение примесей на границах зерен и т. д.).

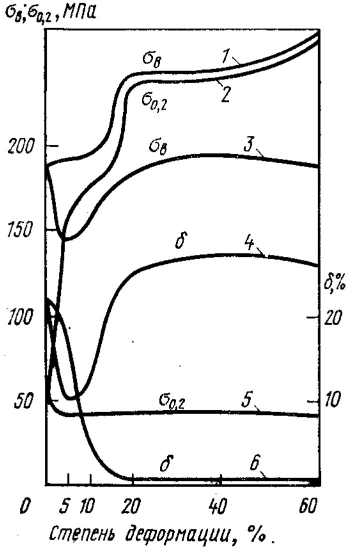



Рис. 4.28. Изменение механических свойств палладия в зависимости от степени деформации (*1, 2, 6*) и последующего отжига при 700 °С (*3—5*)

Ввиду того что модуль упругости отражает изменение межатомных сил сцепления, он отражает изменение параметров решетки при воздействии температуры.

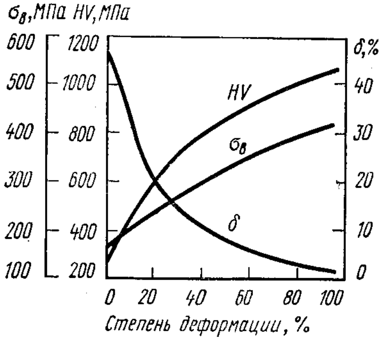



Рис. 4.29. Влияние степени холодной деформации на свойства серебра чистотой 99,9 [265]

Влияние температуры на модуль упругости благородных металлов приведено в табл. 4.32, а на прочностные свойства — в табл. 4.33, 4.34 и на рис. 4.25, 4.26. Температура перехода из пластичного состояния в хрупкое является важной характеристикой металла; для рутения она составляет 1000 °С, родия <—196°С, палладия <—196 °С, иридия ~600 °С (при испытании на растяжение), 400 °С (при испытании на изгиб), платины <—196 °С (при испытании на изгиб).

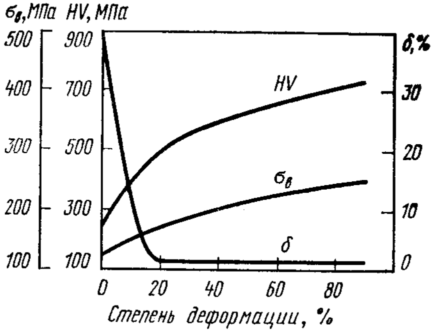



Рис. 4.30. Изменение механических свойств золота в зависимости от степени деформации [265]

*Влияние степени деформации на механические свойства*

Влияние степени деформации на твердость родия, иридия, рутения, осмия и на механические свойства палладия, серебра и золота приведено на рис. 4.27—4.30.

ТАБЛИЦА 4.33

### ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОТОЖЖЕННОГО СЕРЕБРА И ЗОЛОТА [264]

| t, °C | $\sigma_в$, МПа | | $\sigma_{0,2}$, МПа | | HB, МПа | | t, °C | $\sigma_в$, МПа | | $\sigma_{0,2}$, МПа | | HB, МПа | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Ag | Au | Ag | Au | Ag | Au | | Ag | Au | Ag | Au | Ag | Au |
| —196 | 220 | — | — | — | — | — | 400 | — | — | — | — | 180 | 160 |
| 20 | 150 | 130 | 30 | 30 | 260 | 250 | 500 | 80 | 70 | 20 | 15 | 140 | 120 |
| 200 | — | — | — | — | 210 | 190 | 600 | — | — | — | — | 100 | 80 |
| 250 | 120 | 110 | 25 | 20 | — | — | 750 | 45 | 40 | 17 | — | 60 | 50 |

ТАБЛИЦА 4.34

### ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛАТИНЫ РАЗНОЙ ЧИСТОТЫ [268]

| t, °C | $\sigma_в$, МПа | | | $\sigma_{0,2}$, МПа | | | δ, % | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| 20 | 168 | 142 | 136 | 105 | 91 | 75 | 40 | 43 | 40 |
| 300 | 157 | 142 | 90 | 103 | 90 | 62 | 35 | 40 | 35 |
| 400 | 142 | 109 | 94 | 92 | 70 | 54 | 34 | 40 | 35 |
| 500 | 138 | 117 | 96 | 87 | 59 | 50 | 32 | 35 | 35 |
| 600 | 109 | 84 | 90 | 66 | 51 | 60 | 30 | 33 | 30 |
| 700 | 93 | 77 | 80 | 54 | 49 | 40 | 30 | 38 | 30 |
| 800 | 91 | 73 | 76 | 47 | 39 | 39 | 28 | 35 | 28 |
| 900 | 78 | 60 | 63 | 46 | 31 | 28 | 28 | 33 | 28 |

Примечание. 1 — платина чистотой 99,5 %; 2 — платина чистотой ⩾99,9 %; 3 — платина чистотой ⩾99,99 %.

*Рекристаллизация*

Рекристаллизация — восстановление структуры и свойств деформированного металла при нагреве за счет образования и роста новых зерен. Зависит от чистоты материала, степени, схемы и скорости деформации, температуры и продолжительности отжига или нагрева (в случае горячей деформации). Различают первичную рекристаллизацию, при которой новые растущие зерна полностью поглощают деформированные, и вторичную (или собирательную), при которой происходит рост новых зерен. Температура начала рекристаллизации большинства технически чистых металлов составляет 0,4—0,5 $T_{пл}$. Чем чище металл, тем ниже температура рекристаллизации; например, золото чистотой 99,999, подвергнутое 99,99 %-ной деформации, рекристаллизуется при комнатной температуре.

Температура рекристаллизации, оцененная по полному (100 %-ному) восстановлению исходной твердости, составляет: Ru (99,9) после 80%-ной деформации при 1200 °C—1300 °C, 1 ч; Rh (99,5) после 50%-ной деформации при 600 °C — 800 °C, 1 ч [261]. Rh зонноочищенный после 60 %-ной деформации — 600 °C, 1 ч [9]; Pd (99,999) холоднокатаный (90 %) — 600 °C, 1 ч; Ag (99,995) тянутое со степенью деформации 99 % после отжига при 70 °C в течение 1 ч дает 50 %-ный возврат твердости; Ir (99,9) после теплой 60 %-ной прокатки при 500 °C — 1400 °C, 1 ч; Pt (99,9) холоднокатаная (80 %) — 600 °C 0,2 ч; Pt (99,999) после такой же степени деформации — 500 °C, 0,2 ч; Au (99,99) холоднокатаное (90 %) — 200 °C, 0,5 ч; Au (99,999) при той же степени деформации — 140 °C, 0,5 ч [3].

## 4.12. Химические свойства

*Электронное строение атома и характерные степени окисления*

Химические свойства соединений благородных металлов во многом определяются положением их в периодической системе элементов Д. И. Менделеева. Отчетливо прослеживается сходство свойств многих соединений в одинаковых степенях окисления в триадах Fe—Ru—Os, Co—Rh—Ir, Ni—Pd—Pt, Cu—Ag—Au [271, 272]. Прочность связи в однотипных соединениях в триадах, как правило, растет по мере роста атомного номера. С увеличением атомного номера растет устойчивость соединений в высших степенях окисления и, напротив, по мере заполнения *d* орбиталей в периоде характерны низшие степени окисления (табл. 4.35), например в ряду Ru(IV)→Rh(III)→Pd(II)→Ag(I).

*Способы растворения*

Растворение благородных металлов необходимо с целью их использования в форме различных соединений, для приготовления катализаторов, порошков заданной дисперсности, получения покрытий и пленок, оксидных материалов для электронной техники, в аналитической и технологической практике и т. д.

В табл. 4.36 приведены наиболее широко используемые способы переведения аффинированных порошков платиновых металлов в растворы [273, 274]. Необходимо отметить, что скорость и полнота растворения зависят от способа приготовления порошков, их дисперсности, чистоты металлов и поверхности, их предварительной термической и



*ТАБЛИЦА 4.35*

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ АТОМА И ЕГО ХАРАКТЕРНЫЕ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ [271—275]

| Подгруппа | Элемент | Электронное строение атома | Характерные (встречающиеся) степени окисления |
|---|---|---|---|
| Fe : $3d^64s^2$ | Ru[44] | $4d^75s^1$ | IV(II, III, IV, VII, VIII) |
| | Os[76] | $5d^66s^2$ | IV, VI (I, III, V, VIII) |
| Co : $3d^74s^2$ | Rh[45] | $4d^85s^1$ | III (I, II, IV) |
| | Ir[77] | $5d^76s^2$ | III, IV (I, II, VI) |
| Ni : $3d^84s^2$ | Pd[46] | $4d^{10}$ | II (0, IV) |
| | Pt[78] | $5d^96s^1$ | II, IV (0, II, IV) |
| Cu : $3d^{10}4s^1$ | Ag[47] | $4d^{10}5s^1$ | I (0, III) |
| | Au[79] | $5d^{10}6s^1$ | I, III |

*ТАБЛИЦА 4.36*

СПОСОБЫ ПЕРЕВЕДЕНИЯ В РАСТВОР АФФИНИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

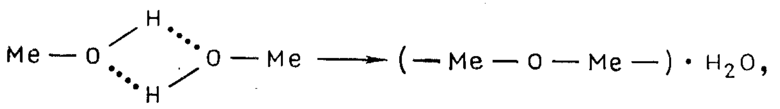
| Металл | Способ переведения в раствор |
|---|---|
| Au | Обработка хлорной водой или раствором тиомочевины |
| Ag, Au | Обработка раствором цианида или тиосульфата Na или K |
| Ag, Pd | Обработка $HNO_3$ |
| Ag, Pd, Au, Pt | Обработка царской водкой |
| Ag, Rh*, Ru*, Ir*, Os** | Обработка дымящей $H_2SO_4$ |
| Au, Pt, Pd, Rh*, Os*, Ir*, Ru* | Обработка конц. $HCl+Cl_2$ |
| Pt, Pd, Au, Ru, Rh Ir, Os | Хлорирование (фторирование) в присутствии твердых галогенидов щелочных металлов при 400—600 °C с последующим растворением в кислотах<br>Хлорирование (фторирование) в расплавах галогенидов щелочных металлов с последующим растворением в кислотах |
| Pt, Pd, Ru, Rh, Ir, Os | Сплавление с оксидами или гидроксидами щелочных металлов в присутствии азотнокислых солей при 500—900 °C с последующим растворением в кислотах |
| Pd, Ru, Rh, Ir, Os, Ag | Электрохимическое анодное растворение |

* Частично растворяется.
** Частично растворяется с образованием $OsO_4$.

химической обработки и т. д., поэтому в литературе отсутствуют количественные воспроизводимые характеристики процессов растворения аффинированных порошков благородных металлов.

*Оксиды и гидроксиды*

Процессы гидролиза различных простых и комплексных соединений благородных металлов в водных растворах приводят к образованию, как правило, аморфных осадков гидроксидов $[Me(OH)_x \cdot (H_2O)_y] \cdot zH_2O$. В процессах их кристаллизации и обезвоживания часто идет межмолекулярная сшивка




приводящая к образованию оксокомплексов, что ведет к необходимости усложнить общую формулу $[Me(O)_c(OH)_p(H_2O)_n] \cdot kH_2O$, где молекулы координированной воды даны в квадратных скобках, а различные типы внешнесферной воды — за скобками. Как правило, синтезировать гидроксиды строго стехиометрического состава не удается. Состав и свойства гидроксидов зависят от способа синтеза, состава исходных соединений, температуры, pH среды, способа сушки и времени выдержки [273—276]. Важнейшие описанные соединения приведены в табл. 4.37. Все гидроксиды благородных металлов нерастворимы в воде, свежеосажденные растворяются в кислотах (с образованием соответствующих ацидокомплексов) и щелочах. Известные гидроксокомплексы, содержащие гидроксогруппы анионов, например $[Pt(OH)_6]^{2-}$, $[OsO_2(OH)_4]^{2-}$, растворимы в воде, щелочах и кислотах. Прокаливанием соответствующих гидроксидов можно получить оксиды благородных металлов полимерного строения. Однако, как правило, получаются соединения не строго стехиометрического состава, а для получения соединений стехиометрического состава необходимо строго соблюдать условия синтеза. Состав и некоторые свойства важнейших оксидов приведены в табл. 4.38, 4.39. Открытие металлической проводимости у $RuO_2$ в 1962 г. послужило толчком к всестороннему исследованию свойств различных простых и смешанных оксидов элементов платиновой группы. В 1974 г. Н. М. Жаворонковым, В. Б. Лазаревым, И. С. Шаплыгиным открыта корреляция между электронной конфигурацией и типом проводимости в простых и смешанных оксидах платиновых металлов: полупроводниковый тип у оксидов с $d^6$- и $d^8$-уровнем, металлический тип — с $d^4$- и $d^5$-уровнем. Это позволило осуществить направленный синтез резистивных материалов с заданными свойствами для современной техники [277].

*Сульфиды, селениды, теллуриды*

Халькогениды благородных металлов образуются при взаимодействии в растворах соответствующих ионов благородных металлов с $S^{2-}$, $Se^{2-}$, $Te^{2-}$, а также могут быть получены при спекании смеси тонкоизмельченных элементов. В кристаллическом состоянии для многих халькогенидов характерно образование различных модификаций, свойства которых заметно отличаются, однако надежных и систематических исследований таких фаз специально не проводилось. В кристаллическом состоянии халькогениды благородных металлов нерастворимы в воде, минеральных кислотах, не обладающих окислительными свойствами, щелочах. Свежеосажденные тонкодисперсные осадки можно растворить



ТАБЛИЦА 4.37

ГИДРОКСИДЫ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

| Металл | Соединение | Способ получения | Цвет; состояние |
|---|---|---|---|
| Ru | $Ru(OH)_4$ | $RuO_4 + H_2O_2 +$ спирт; $RuCl_6^{2-} + OH^-$ | Черный; аморфное |
| | $RuNO(OH)_3 \cdot 2H_2O$ | $RuNO(NO_3)_5 \cdot nH_2O + OH^-$ | Темно-коричневый; твердое |
| Rh | $Rh(OH)_3$ | $Rh(III) + OH^-$ | Лимонно-желтый; аморфное |
| | $Pd(OH)_2$ | $PdCl_4^{2-} + OH^-$ | Бурый; аморфное |
| Pd | $Pd(OH)_4$ или $PdO_2 \cdot 2H_2O$ | $PdCl_6^{2-} + OH^-$ | Темно-красный; аморфное |
| Ag | $AgOH$ | $AgNO_3 + OH^-$, —50 °C | Коричневый, аморфное |
| Os | $Os(OH)_4$ | $OsCl_6^{2-} + OH^-$ | Черный; аморфное |
| | $K_2[OsO_2(OH)_4]$ | $OsO_4 + KOH +$ спирт | Фиолетовый; кристаллическое |
| Ir | $Ir(OH)_4$ | $IrCl_6^{2-} + OH^-$ | Темно-синий, аморфное |
| Pt | $PtO_2 \cdot 4H_2O$ | — | Светло-желтый, аморфное |
| | $PtO_2 \cdot 3H_2O$ | — | Желтый, аморфное |
| | $PtO_2 \cdot H_2O$ | — | Черный; кристаллическое |
| | $K_2[Pt(OH)_6]$ | $K_2[PtCl_6] + KOH$; $PtO_2 \cdot 3H_2O + KOH$ | Желтовато-зеленый; кристаллическое |
| Au | $K_2[Au(OH)_4]$ | $Au_2O_3 \cdot 2H_2O + KOH$, pH=7 | Желтый; кристаллическое |

ТАБЛИЦА 4.38

## ОКСИДЫ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Принятые сокращения: возг. — возгонка, пл. — плавление; кип — кипение; разл. — разложение, полим. — полиморфный переход; н. р. — не растворим; сл. р. — слабо растворим; р. — растворим; х. р. — хорошо растворим

| Металл | Соединение | Способ получения | Цвет; состояние | Температура, °C | Растворимость | $\Delta H^0_{298} \cdot 10^{-6}$, Дж/(моль·К) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Ru | $RuO_2$ | $(NH_4)_2[RuCl_6]+O_2$, 500 °C; $(NH_4)_2[RuNOCl_5]+O_2$, 500 °C | Темно-синий; кристаллическое | 930—950 (разл.) | Н. р. в $H_2O$, кислотах, щелочах | 219,8 |
| | $RuO_4$ | $K_2[RuO_4]+KOH+Cl_2$ | Золотисто-желтый; кристаллическое | 25,5 (пл.); 27 (возг.) | Р. в $H_2O$ (21,62 г/л), органических растворителях | 309,8 |
| Rh | $Rh_2O_3$ | $Rh(OH)_3$, $t$; Rh или $RhCl_3+O_2$, 600 °C | Черный; кристаллическое | 770 (полим.); 1060 (разл.) | Н. р. в $H_2O$ | 285,9 |
| Pd | PdO | $Pd+O_2$; $Pd(OH)_2$, 500 °C; $PdO_2$, 200 °C | Черно-зеленый; кристаллическое | 805 (разл.) | Н. р. в $H_2O$, р. в царской водке, конц. HBr | 87,92 |
| Ag | $Ag_2O$ | $Ag+O_2$, 200 °C; AgOH, —50 °C | Коричневый; кристаллическое | 300 (разл.) | Р. в кислотах $NH_4OH$, KCN | — |
| | AgO | $Ag_2O+K_2S_2O_8$, 90 °C; $Ag_2O+O_3$, $OH^-$ | Черный; кристаллическое | 100 (разл.) | Р. в кислотах $HNO_3$, $HClO_4$ | — |
| Os | $OsO_4$ | $Os+O_2$, 500 °C | Бледно-желтый | 40,6 (пл.); 131 (кип.) | Р. в $H_2O$ (7,24 %), кислотах, органических растворителях, щелочах | 383,9 |
| | $OsO_2$ | $Os(OH)_4$, 200 °C | Черный; кристаллическое | 650 (разл.) | Н. р. в $H_2O$ | 259,5 |
| | $K_2[OsO_3N]$ | $OsO_4+KOH+$ +конц. $NH_4OH$ | Соломенно-желтый | >200 (разл.) | Р. в $H_2O$, спирте, HCl | — |
| Ir | $IrO_2$ | $Ir+O_2$; $Ir(OH)_4$, 350 °C, $N_2$ | Черный, кристаллическое | 1100 (разл.) | Н. р. в $H_2O$, кислотах, щелочах | 184,2 |
| Pt | PtO | $Pt(OH)_2$, 500 °C, $N_2$ | Черный | 1100 (разл.); 560 (разл.) в $H_2$ | Н. р. в $H_2O$, HCl, р. в царской водке | 71,17 |
| | $PtO_2$ | $PtO_3$, 175 °C | Черный, кристаллическое | 620±10 (разл.) | Н. р. в $H_2O$, HCl, царской водке | 133,9 |
| Au | $Au_2O_3$ | $Au_2O_3 \cdot 2H_2O$, 100 °C, $N_2$ | Коричневый | — | Н. р. в $H_2O$ | — |

ТАБЛИЦА 4.39

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОСТЫХ И ДВОЙНЫХ ОКСИДОВ

| Соединение | $\rho_{298K}$, Ом·м | Соединение | $\rho_{298K}$, Ом·м |
|---|---|---|---|
| PdO | 1400—4000 | $CaRuO_3$ | $5,5 \cdot 10^{-2}$ |
| β-$PtO_2$ | 2,1 | $SrRuO_3$ | $4,0 \cdot 10^{-2}$ |
| $RuO_2$ | $4 \cdot 10^{-3}$ | $BaRuO_3$ | $6,5 \cdot 10^{-2}$ |
| $RhO_2$ | $<10^{-2}$ | $Tl_2Rh_2O_7$ | $8,0 \cdot 10^{-2}$ |
| $OsO_2$ | $6 \cdot 10^{-3}$ | $Pb_2Ru_2O_6$ | $3,0 \cdot 10^{-2}$ |
| $IrO_2$ | $6 \cdot 10^{-3}$ | $Bi_2Ru_2O_7$ | $4,7 \cdot 10^{-1}$ |

ТАБЛИЦА 4.40

СУЛЬФИДЫ, СЕЛЕНИДЫ, ТЕЛЛУРИДЫ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

| Металл | Сульфиды | Селениды | Теллуриды |
|---|---|---|---|
| Ru | $RuS_2$ | $RuSe_2$ | $RuTe_2$ |
| Rh | $RhS$; $Rh_2S_3$; $RhS_2$; $Rh_2S_5$; $Rh_3S_8$ | $RhSe$; $Rh_2Se_3$; $RhSe_2$; $Rd_2Se_5$; $Rh_3Se_8$ | $RhTe$; $Rh_2Te_3$; $RhTe_2$; $Rh_2Te_5$ |
| Pd | $Pd_4S$; $Pd_3S$; $Pd_2S$; $PdS$; $PdS_2$ | $Pd_4Se$; $Pd_2Se$; $PdSe$; $PdSe_2$ | $Pd_4Te$; $Pd_3Te$; $Pd_2Te$; $PdTe$; $PdTe_2$ |
| Os | $OsS_2$ | $OsSe_2$ | $OsTe_2$ |
| Ir | $IrS$; $Ir_2S_3$; $IrS_2$; $Ir_3S_8$ | $Ir_2Se_3$; $IrSe_2$; $Ir_3Se_8$ | $IrTe_2$; $Ir_3Te_8$ |
| Pt | $PtS$; $PtS_2$ | $PtSe_{0,8}$; $PtSe$; $PtSe_2$ | $PtTe$; $PtTe_2$ |

в кислотах в присутствии окислителя [271—273, 276]. Достаточно надежно идентифицированные наиболее характерные халькогениды благородных металлов представлены в табл. 4.40.

*Простые галогениды*

Галогениды благородных металлов образуются в процессах галогенирования тонкодисперсных металлов и их солей, а также при прокаливании галогенокомплексных соединений в инертной атмосфере или в атмосфере соответствующего галогена. Полученные из водных растворов, они всегда содержат в своем составе воду, при полном удалении которой начинается разрушение галогеносоединения. В кристаллическом состоянии безводные простые галогениды представляют собой полимерные цепи, связанные галогеномостиками и образующие часто различные модификации. Со фтором характерно образование соединений в высших степенях окисления, с иодом — в низших степенях окисления [272—275]. В табл. 4.41, 4.42 представлены простые фториды и хлориды.

*Комплексные соединения*

Известны многочисленные классы комплексных соединений благородных металлов, в которых лигандами являются кислотные остатки (ацидолиганды) $F^-$, $Cl^-$, $Br^-$, $I^-$, $NO_2^-$, $SO_4^{2-}$, $C_2O_4^{2-}$, $NCS^-$, $CN^-$, $CH_3COO^-$, $NO_3^-$, $OH^-$ и нейтральные молекулы $H_2O$, $NH_3$, $CO$, $NO$, $N_2$, $C_2H_4$, $NH_2CH_2CH_2NH_2$, $P(C_6H_5)_3$, $CH_3SOCH_3$.

Центральный ион комплексного соединения может находиться в различных степенях окисления [272, 274—276]. В табл. 4.43—4.49 представлены соединения, с которыми химикам-технологам чаще всего приходится сталкиваться на практике. Хлоркомплексы образуются в процессах жидкофазного и твердофазного хлорирования в присутствии хлоридов щелочных металлов и неметаллов, полупроводников, отходов и руд, содержащих благородные металлы, а также при растворении благородных металлов [273—275, 278, 279] в царской водке. Такие комплексы чаще всего используются в качестве исходных для синтеза различных соединений. Они применяются для получения катализаторов в гетерогенных и гомогенных процессах, при получении порошков благородных металлов различной дисперсности и т. д. (см. табл. 4.44).



Сульфатокомплексы благородных металлов образуются в процессах сернокислотного выщелачивания руд, полупродуктов различных материалов в присутствии окислителей, поэтому они важны как для технологов, так и для аналитиков, кроме того, сульфатокомплексы успешно используют для приготовления электролитов при получении покрытий платиновыми металлами. Нитрокомплексы, содержащие группу $NO_2$, координированную через азот, образуются в процессах нитрования различных солей или материалов. Они применяются в аффинаже платиновых металлов и в аналитической практике. Аммиакаты платиновых металлов, золота и серебра успешно используются для отделения их от неблагородных металлов, получения металлов высокой степени чистоты, в аналитической и лабораторной практике, многие аммиакаты проявляют биологическую активность и нашли применение в медицине. Цианокомплексы, особенно золота и серебра, широко используются для получения гальванических декоративных и защитных покрытий (см. табл. 4.43—4.47). Особый интерес представляют карбонилы платиновых металлов, золота и серебра, образующиеся в процессах твердофазного и жидкофазного карбонилирования различных полупродуктов, материалов и солей платиновых металлов (см. табл. 4.48). Такие соединения находят все более широкое применение в качестве катализаторов, а также исходных материалов для нанесения пленок и покрытий благородными металлами из газовой фазы. В отличие от других благородных металлов при нитровании рутений- и осмийсодержащих полупродуктов, концентратов, материалов и соединений образуются очень устойчивые нитрозокомплексные соединения указанных элементов [274, 276] (см. табл. 4.49).

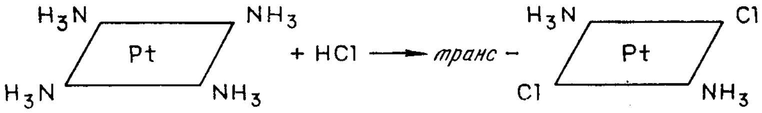
Реакции взаимодействия металлов платиновой группы и их соединений схематично представлены на рис. 4.31—4—36.

Направление реакций замещения лигандов во внутренней сфере координационных соединений платиновых металлов определяется закономерностью трансвлияния, открытой академиком И. И. Черняевым в 1926 г. Для комплексов платины (II) ряд σ-трансвлияния записывается так:

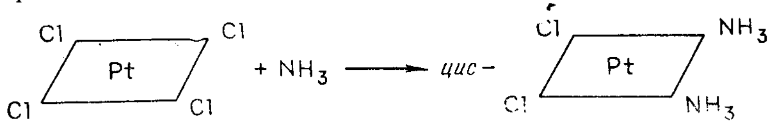
$$OH^- < NH_3 < Cl^- < Br^- < CN^- < NCS^- < P(C_6H_5)_3.$$

Каждый последующий член ряда вытесняет из внутренней сферы комплекса предыдущий в равных условиях. Эта закономерность открыла перспективы в разработке теории направленного синтеза координационных соединений платиновых металлов с заранее заданными свойствами, заданного строения [274—276].

Например, реакция взаимодействия




приводит к образованию диаминодихлороплатината (II)-транс-изомера, а реакция взаимодействия




приводит к образованию аналогичного цис-изомера.

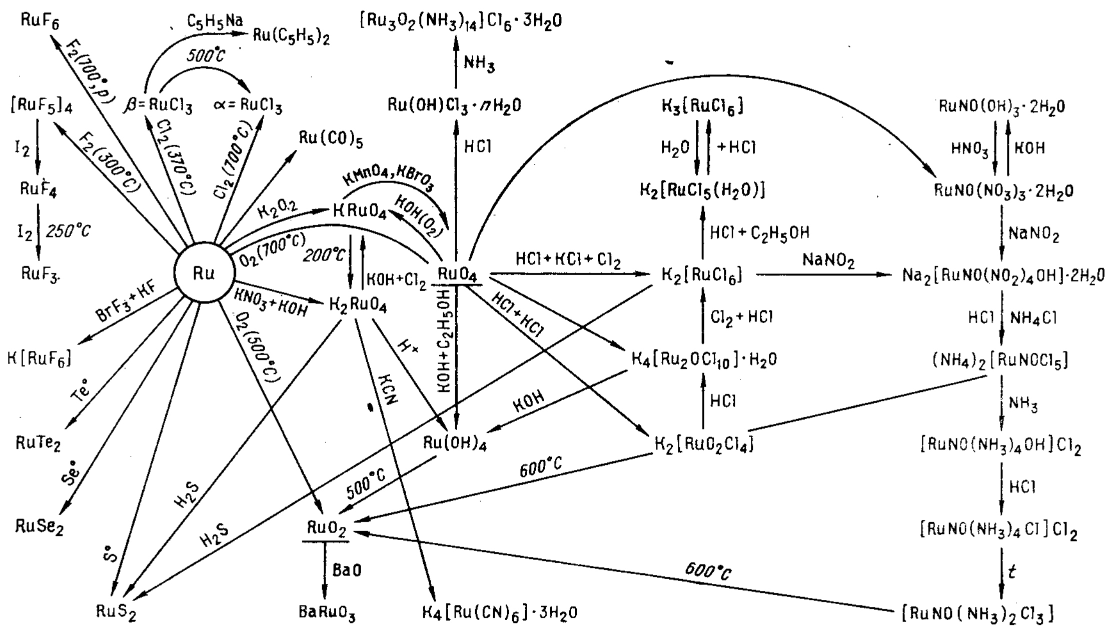



Рис. 4.31. Схемы реакций взаимодействия рутения и его соединений

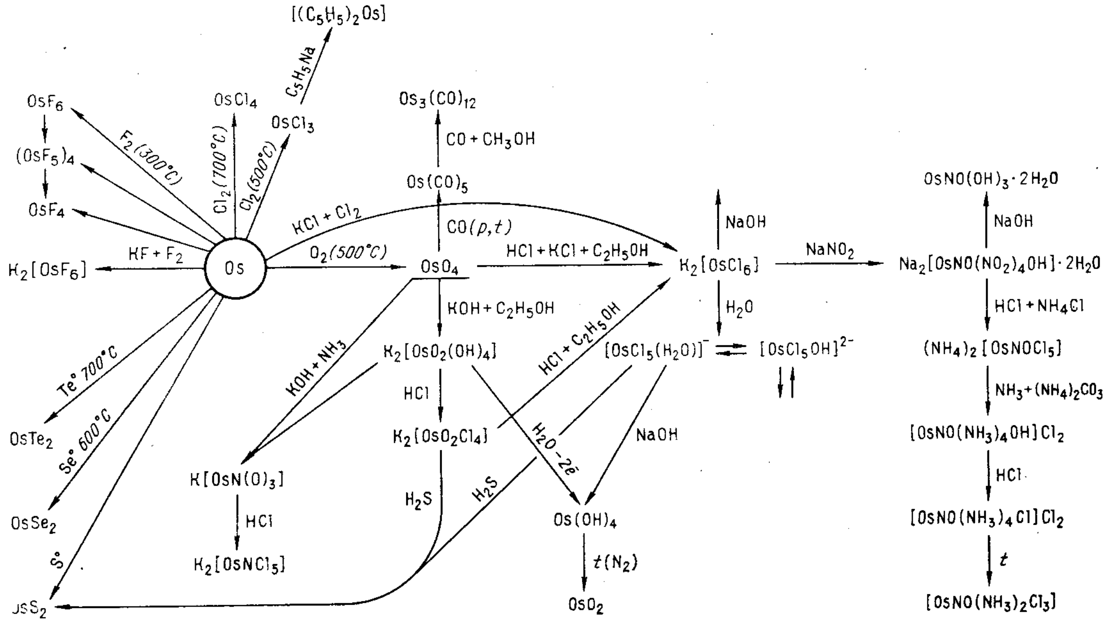



Рис. 4.32. Схемы реакций взаимодействия осмия и его соединений

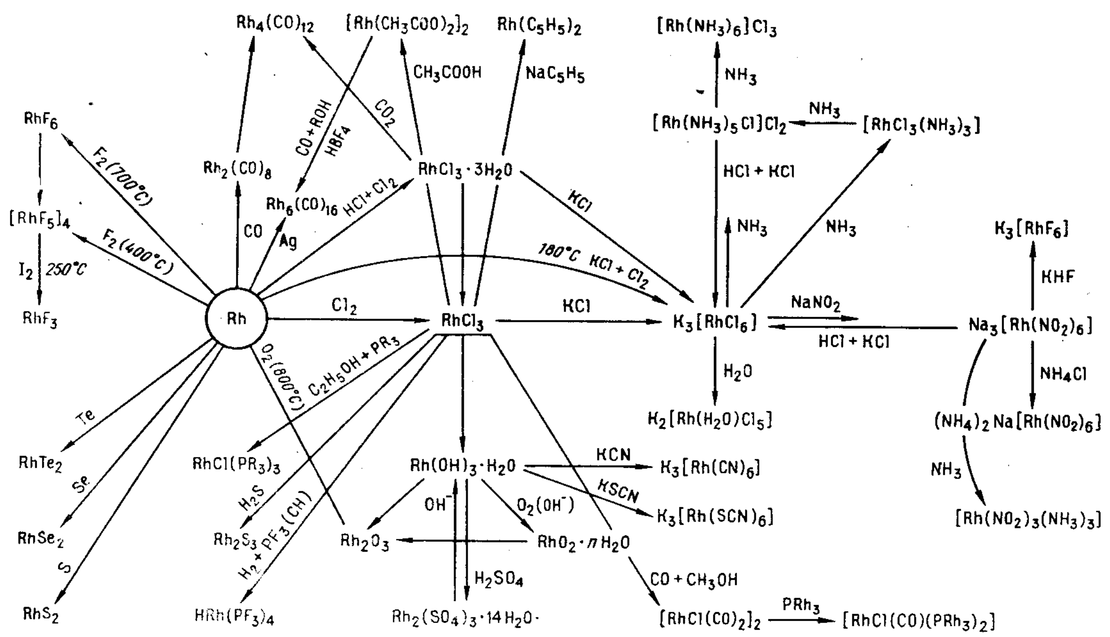



Рис. 4.33. Схемы реакций взаимодействия родия и его соединений

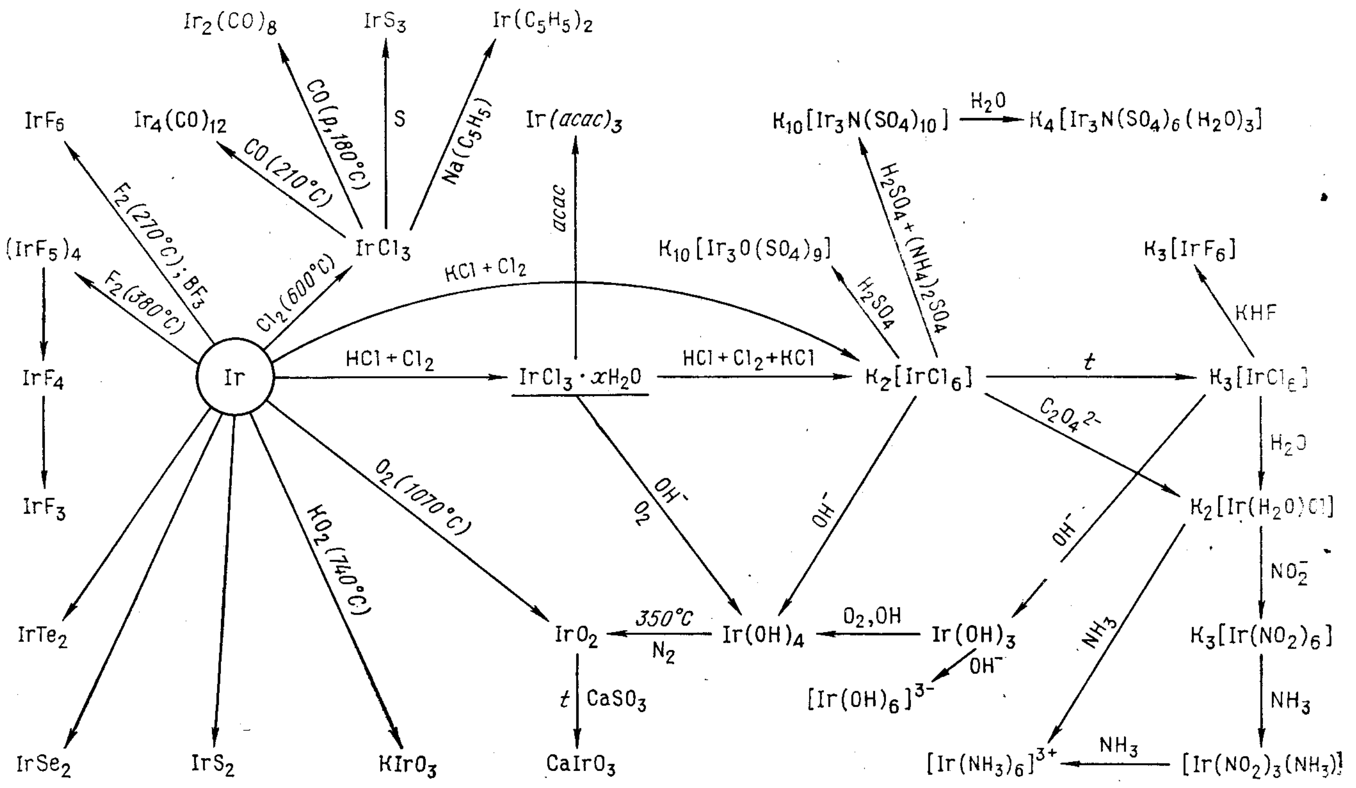



Рис. 4.34. Схемы реакций взаимодействия иридия и его соединений

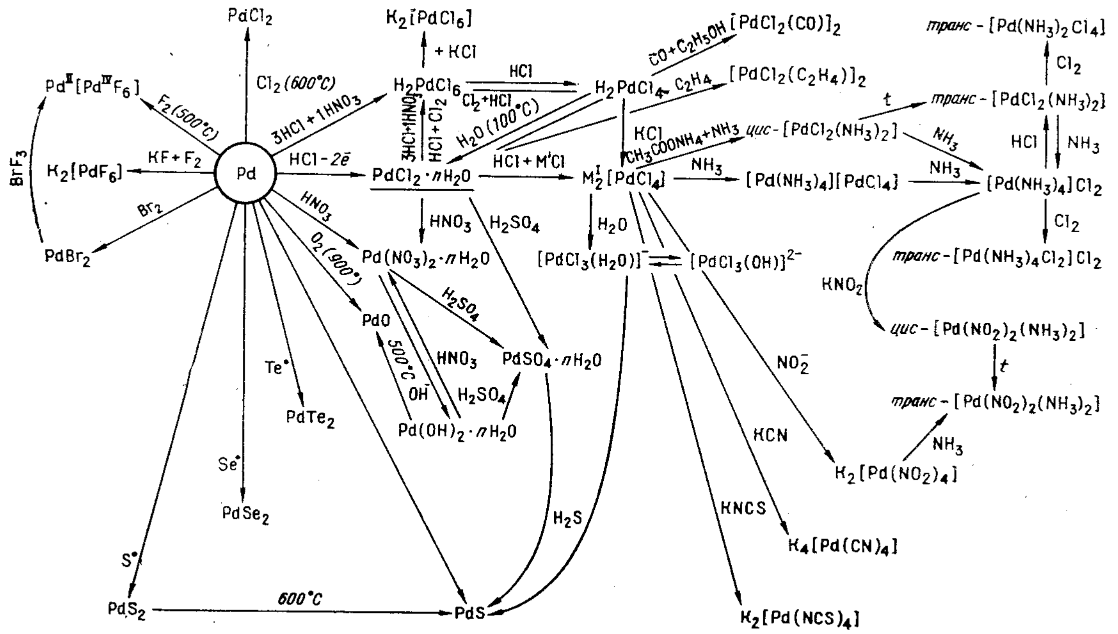



Рис. 4.35. Схемы реакций взаимодействия палладия и его соединений

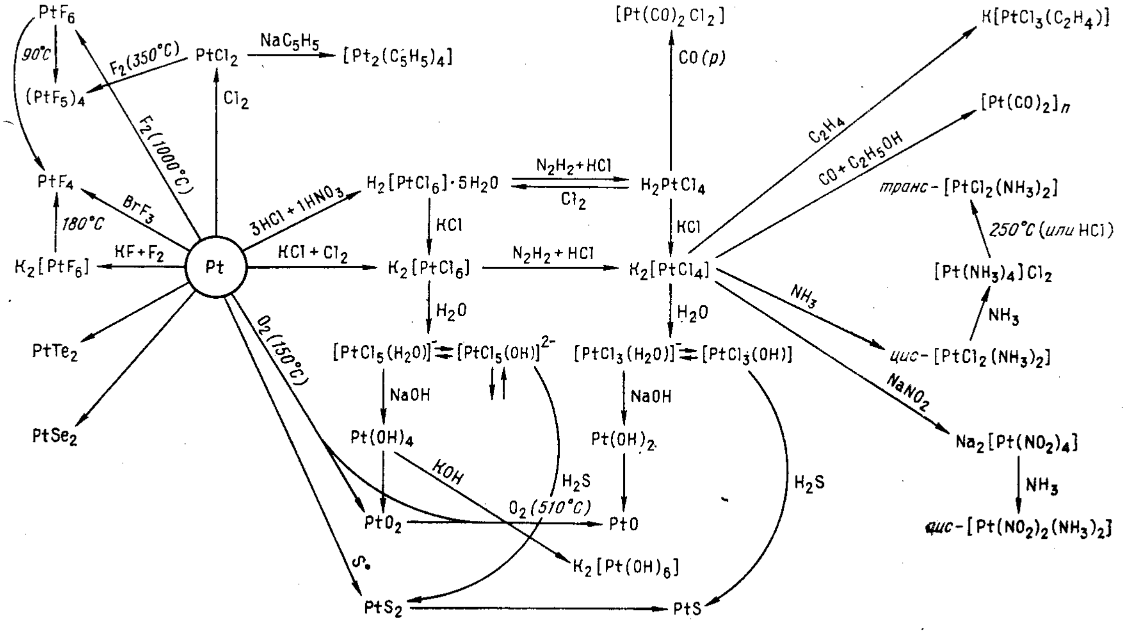



Рис. 4.36. Схемы реакций взаимодействия платины и ее соединений

ТАБЛИЦА 4.41

## БИНАРНЫЕ ФТОРИДЫ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

| Металл | Соединение | Способ получения | Цвет; состояние | Температура, °C | Строение молекулы | $M$, $\mu_B$ | Примечание |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ru | $RuF_6$ | $Ru+F_2$ | Темно-коричневые кристаллы | 54 (пл.); 200 (разл.) | Октаэдрическое | — | Нестойкое, разлагается водой |
| | $[RuF_5]_4$ | $Ru+F_2$, 300 °C | Темно-зеленые кристаллы | 86,6 (пл.); 227 (кип.) | Тетрамерное с фторомостиками | 3,6 | Дымит на воздухе, разлагается водой |
| | $RuF_4$ | $RuF_5+I_2$ | Желтые кристаллы | — | — | — | — |
| | $RuF_3$ | $RuF_5+I_2$, 250 °C | Коричневый порошок | — | — | — | — |
| Rh | $RhF_6$ | $Rh+F_2$ | Черный (темно-красный); твердое | 70 (пл.) | — | — | Нестойкое |
| | $[RhF_5]_4$ | $RhF_3+F_2$ (р, 400 °C) | Темно-красный; твердое | — | Тетрамерное | 2,93 | — |
| | $RhF_4$ | $RhCl_3(Br_3)+BrF_3$ | Пурпурно-красный; твердое | 700 (возг. в $F_2$) | — | 1,1 | Бурно разлагается водой |
| | | $RhCl_3+F_2$, 500—600 °C | Красные кристаллы | — | — | — | — |
| Pd | $PdF_4$ | $Pd[PdF_6]+F_2$, 0,7 Па | Кирпично-красный; твердое | — | — | — | Бурно разлагается водой |
| | «Трифторид» | $PdF_3+BrF_3$ | Черные кристаллы | — | — | 2,88 | Разлагается водой |
| | $PdF_2$ | $Pd[PdF_6]+SeF_4$ | Бледно-фиолетовый; твердое | — | Октаэдрическое | 2,9 | Бинарное парамагнитное соединение, разлагается водой |
| Ag | $AgF_2$ | $Ag+F_2$ | Бесцветные кристаллы | 690 (пл.) | — | — | Сильный парамагнетик, разлагается водой, сильный фторирующий агент |
| | $AgF$ | $Ag+F_2$, 450 °C; $Ag_2O+HF$ | Белый; твердое | 435 (пл.) | — | — | Хорошо растворим в воде |
| | $Ag_2F$ | $AgF+Ag$ | Бронзовый; твердое | — | — | — | — |
| Os | $OsF_7$ | $Os+F_2$, 600 °C, 40 Па | Желтый; твердое | 100 (разл.) | Пентаганальная бипирамида | 1,08 | — |
| | $OsF_6$ | $Os+F_2$, 300 °C | То же | 32,3 (пл.); 46 (разл.) | Октаэдрическое | 1,5 | Легко разлагается водой |
| | $OsF_5$ | $OsF_6+I_2$ (в среде $IF_5$) | Голубые кристаллы | 70 (пл.); 226 (разл.) | — | 2,06 | При плавлении образуется зеленая жидкость, пары бесцветны |
| | $OsF_4$ | Восстановление $OsF_6$ | Желтый; твердое | 230 (пл.) | — | — | — |
| Ir | $IrF_6$ | $Ir+F_2$, 270 °C | Желтые кристаллы | 43,6 (пл.); 56,4 (разл.) | Октаэдрическое | 2,9 | Разлагается водой, выделяется озон |
| | $[IrF_5]_4$ | $Ir+F_2$, 380 °C | Желто-зеленые кристаллы | 104 (пл.) | — | 1,3 | |
| | $IrF_3$ | $IrF_6+Ir$ | Черные кристаллы | — | — | — | — |
| | $IrF_4$ | $IrF_3+BrF_3$ | Желтые кристаллы | 106 (пл.); 180 (возг.) | — | — | — |
| Pt | $PtF_6$ | $Pt+F_2$, 1000 °C | Темно-красные кристаллы | 61,4 (пл.); 69,3 (возг.) | Искаженное октаэдрическое | 1,3 | Один из наиболее сильных окислителей металлов |
| | $[PtF_5]_4$ | Pt или $PtCl_2+F_2$, 350 °C | Ярко-красный | 80 (пл. с разл.) | Тетрамер с фторомостиками | 2,05 | — |
| | $PtF_4$ | $Pt+BrF_3$, 180 °C, вакуум | Желтовато-коричневый | 300 (возг.); 600 (разл.) | — | — | Диамагнитен |
| Au | $AuF_5$ | $Au+K_2F_2$; $AuF_3+XeF_2$ | Красно-коричневый | 75 (пл.) | — | — | Разлагается водой, диамагнитен |
| | $AuF_3$ | $Au+F_2$, 350 °C | Оранжевый | 500 (разл.) | — | — | Мгновенно разлагается водой |

Примечание. Возг. — возгонка; пл. — плавление; кип. — кипение; разл. — разложение; полим. — полиморфный переход.

ТАБЛИЦА 4.42

БИНАРНЫЕ ХЛОРИДЫ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

| Металл | Соединение | Способ получения | Цвет, состояние | Температура, °С | Растворимость |
|---|---|---|---|---|---|
| Ru | $RuCl_3$ | $Ru+Cl_2$, 350—850 °С | Коричневый порошок или черные кристаллы | 500 (полим.); 830 (разл. в $Cl_2$); 460 (в $O_2$); 220 (в $H_2$) | Н. р. в воде, кислотах, щелочах, органических растворителях |
| | $RuCl_3 \cdot xH_2O$ | Восстановление $RuOHCl_3$ | Коричневый порошок | 200 (разл.) | Р. в воде, кислотах, щелочах |
| Rh | $RhCl_3$ | $Rh+Cl_2$, >300 °С | Красные кристаллы | 680 (пл.); 920 (разл. в $Cl_2$) | Н. р. в воде |
| | $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ | $Rh(OH)_3+HCl$ | Красные кристаллы | 105 (пл.); 180 (разл.) | Р. в воде |
| Pd | $(PdCl_2)_n$ | $Pd+Cl_2$, 500 °С | Красные кристаллы | 680 (пл.); 980 (разл. в $Cl_2$); 920 (в $N_2$); 780 (в $O_2$) | Н. р. в воде, р. в HCl, $HNO_3$ |
| | $PdCl_2 \cdot nH_2O$ | $Pd+HNO_3+HCl$ | Темно-красные кристаллы | — | Р. в воде |
| Ag | AgCl | $Ag^++Cl^-$ | Белые кристаллы | 455 (пл.); 1559 (кип.) | Н. р. в воде ($10^{-4}$ %) |
| Os | $OsCl_4$ | $Os+Cl_2$, 600 °С | Красные кристаллы | — | Разлагается водой |
| | $OsCl_3$ | Восстановление $OsCl_4$ | Гигроскопичный порошок | — | Р. в воде |
| Ir | $IrCl_3$ | $Ir+Cl_2$, 450—750 °С | Оливково-зеленый порошок | 795 (разл. в $Cl_2$); 760 (в Ar); 670 (в $O_2$) | Н. р. в воде, кислотах, щелочах, органических растворителях |
| | $IrCl_3 3H_2O$ | $Ir(OH)_3+HCl$ | Темно-зеленые кристаллы | — | Р. в воде, кислотах |
| Pt | $PtCl_4$ | $Pt+Cl_2$; 250—300 °С; $H_2[PtCl_6]$, 300 °С | Гигроскопичный коричневый порошок | 250 (разл. в $O_2$); 370 (в $Cl_2$) | Р. в воде (67 %), кислотах, ацетоне |
| | $PtCl_2$ | $Pt+Cl_2$, >300 °С, $H_2[PtCl_2]$, 360—380 °С | Светло-коричневый порошок | 580 (разл. в $Cl_2$) | Н. р. в воде, органических растворителях |
| Au | $AuCl_3$ | $Au+Cl_2$, >143 °С | — | 228 (п.) | Р. в воде, кислотах |
| | AuCl | $AuCl_3$, 260 °С | — | 285 (разл.) | Разлагается водой |

Примечание. Принятые сокращения см. в табл. 4.38.

*ТАБЛИЦА 4.43*

ХЛОРОКОМПЛЕКСЫ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

| Металл | Соединение | Способ получения | Цвет; состояние | Температура, °C | Растворимость |
|---|---|---|---|---|---|
| Ru | $(NH_4)_2[RuCl_6]$ | $RuO_4+HCl+NH_4Cl$ | Черный; кристаллическое | 360 (разл.) | Сл. р. в воде, р. в кислотах |
| | $K_2[RuH_2OCl_5]$ | $K_4[Ru_2OCl_{10}]+HCl+C_2H_5OH$ | Темно-красный; кристаллическое | 270 (разл.) | Х. р. в воде, кислотах |
| | $K_4[Ru_2OCl_{10}] \times H_2O$ | $RuO_4+HCl+KCl$ | Темно-коричневый; кристаллическое | $>140$ (разл.) | Р. в воде |
| | $K_3[RuCl_6]$ | $Ru+Cl_2+KCl$ | Темно-красный порошок | 475 (полим.); 850 (разл. в $Cl_2$, Ar), 520 (в $O_2$) | Х. р. в воде, кислотах |
| | $K_2[RuCl_6]$ | $K_2[RuH_2OCl_5]+HCl+Cl_2$; $Ru+Cl_2+KCl$ | Черный; кристаллическое | 775 (разл. в $Cl_2$); 705 (в Ar); 540 (в $O_2$) | Сл. р. в воде, кислотах |
| Rh | $K_3[RhCl_6]$ | $Rh+KCl+Cl_2$ | Рубиновый; кристаллическое | 510 (полим.), 855 (разл. в $Cl_2$, Ar); 710—770 (в $O_2$) | Х. р. в воде |
| | $K_2[RhH_2OCl_5]$ | $K_3[RhCl_6]+H_2O$ | Рубиновый; кристаллическое | 240 (разл.) | То же |
| | $(NH_4)_3[RhCl_6]$ | $H_3[RhCl_6]+NH_4Cl$ | Красный; кристаллическое | — | » |
| Pd | $K_2[PdCl_4]$ | $H_2[PdCl_4]+KCl$ | Золотисто - желтый; кристаллическое | 525 (пл.) | Х. р. в воде, сл. р. в спирте |
| | $K_2[PdCl_6]$ | $K_2[PdCl_4]+HCl+Cl_2$ | Кирпично - красный; кристаллическое | 380—425 (разл.) | Сл. р. в воде, $NH_4Cl$, спирте, р. в кислотах |
| | $(NH_4)_2[PdCl_4]$ | $H_2[PdCl_4]+NH_4Cl$ | Светло - коричневый; кристаллическое | 100 (разл.) | Р. в воде, спирте |
| Os | $K_2[OsCl_6]$ | $Os+KCl+Cl_2$; $OsO_4+HCl+C_2H_5OH+KCl$ | Коричнево - красный; кристаллическое | $>600$ (разл.) | Р. в воде, н. р. в спирте |
| | $(NH_4)_2[OsCl_6]$ | Кипячение $OsO_4+HCl+FeCl_2$ и осаждение $NH_4Cl$ | Коричнево - красный; кристаллическое | 508 (разл.) | Сл. р. в воде |
| Ir | $K_2[IrCl_6]$ | $Ir+Cl_2+KCl$, 500 °C | Черный; кристаллическое | 850 (разл. в $Cl_2$); 780 (в Ar); 680 (в $O_2$) | Сл. р. в воде |
| | $K_2[Ir(H_2O)Cl_5]$ | $K_3[IrCl_6]+H_2O$ | Светло-зеленый порошок | 300 (разл.) | Х. р. в воде |
| | $K_3[IrCl_6]$ | $Ir+Cl_2+KCl$ | Олифково - зеленый; кристаллическое | 485 (полим.) 935 (разл. в $Cl_2$); 850 (в Ar); 715—775 (в $O_2$), | То же |
| | $(NH_4)_2[IrCl_6]$ | $H_2[IrCl_6]+NH_4Cl$ | Черный; кристаллическое | 440 (разл.) | Сл. р. в воде |
| Pt | $K_2[PtCl_4]$ | $K_2[PtCl_6]+(NH_2=NH_2)_2SO_4$, 100 °C | Красный; кристаллическое | 475 (разл.) | Р. в воде, н. р. в органических растворителях |
| | $K_2[PtCl_6]$ | $H_2[PtCl_6]\cdot 6H_2O+KCl$; $Pt+KCl+Cl_2$, 500 °C | Желтый; кристаллическое | 850 (разл. в $Cl_2$); 775 (в Ar); 750 (в $O_2$) | Сл. р. в воде (1,12 % при 20 °C) |
| | $(NH_4)_2[PtCl_6]$ | $H_2[PtCl_6]\cdot 6H_2O+NH_4Cl$ | Бледно-желтый; кристаллическое | 215 (разл.) | Сл. р. в воде (0,77 % при 25 °C) |
| | $H_2[PtCl_6]\cdot 6H_2O$ | $Pt+HNO_3+HCl$ | Желто-оранжевый | 230 (разл.) | Х. р. в воде |
| Au | $H[AuCl_4]\cdot 4H_2O$ | $Au+Cl_2+HCl$ | Желтый; кристаллическое | — | Х. р. в воде, спирте, эфире |

Примечание. Принятые сокращения см. в табл. 4.38.

*ТАБЛИЦА 4,44*

## СУЛЬФАТОКОМПЛЕКСЫ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

| Металл | Соединение | Способ получения | Цвет; состояние | Растворимость |
|---|---|---|---|---|
| Ru | $[Ru_4(SO_4)_6O_2(OH)_4]^{4-}$ | $RuO_2 \cdot xH_2O + H_2SO_4$ (конц.), 170—200 °С | Зеленый | — |
| | $[Ru_4(SO_4)_6O_6]^{10-}$ | $RuO_2 \cdot xH_2O + H_2SO_4$ (конц.), >200 °С | Бурый | — |
| | $[Ru_3O(SO_4)_9]^{8-}$ | $K_4[Ru_2OCl_{10}] + H_2SO_4$ (конц.) | Зеленый | — |
| Rh | $[Rh_2O(SO_4)_4(HSO_4)_2]_n^{6n-}$ | $Rh_2O_3 \cdot xH_2O + H_2SO_4$ (конц.), 200 °С | Желтый | — |
| | $Rh_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$ | $Rh_2O_3 \cdot xH_2O + H_2SO_4$ (конц.), $t_{комп}$ | Желтый сульфат | — |
| | $[Rh(SO_4)_2(OH)H_2O]_n^{2n-}$ | $Rh_2O_3 \cdot xH_2O + H_2SO_4$ (конц.), 170—200 °С | Зеленый | — |
| | $Rh_2(SO_4)_3 \cdot 4H_2O$ | Выпаривание досуха водного раствора желтого сульфата | Красный сульфат | — |
| Pd | $PdSO_4$ | $PdO \cdot xH_2O$ или Pd, или $K_2[PdCl_4]$, или $K_2[Pd(NO_2)_4]$ } $+N_2SO_4$, $t_{кип}$ | Темно-красный | Н. р. в конц. $H_2SO_4$ |
| | $PdSO_4 \cdot 2H_2O$ | $Pd + H_2SO_4 + HNO_3$ | Красновато - коричневый; кристаллическое | Р. в воде |
| | $PdSO_4 \cdot H_2O$ | $Pd(NO_3)_2 + H_2SO_4$ (конц.) | Оливково - зеленый; кристаллическое | » |
| Ir | $(NH_4)_4[Ir_3N(SO_4)_6(H_2O)_3]$ | $(NH_4)_3[IrCl_6] + H_2SO_4$ (конц.), 280—300 °С | Зеленый; кристаллическое | Р. в воде, $H_2SO_4$ |
| | $K_{10}[Ir_3O(SO_4)_9]$ | $K_3[IrCl_6] + H_2SO_4$ (конц.), 280—300 °С | Сине-зеленый; кристаллическое | Р. в воде, $H_2SO_4$ |
| | $K_4[Ir_3O(SO_4)_6(H_2O_3)]$ | $K_{10}[Ir_3O(SO_4)_9] + H_2O$, 300 °С | Зеленый; кристаллическое | Р. в воде |
| Pt | $H_2[Pt_2(SO_4)_4(H_2O)_2]$ | $Pt + H_2SO_4$; $H_2[PtCl_6] + H_2SO_4$; $PtS_2 + HNO_3$ | — | Р. в воде, $H_2SO_4$ |
| | $H[PtSO_4(OH)_2H_2O]$ | $H_2[Pt_2(SO_4)_4(H_2O)_2] + H_2O$ | — | — |
| Ag | $Ag_2SO_4$ | $AgNO_3 + Na_2SO_4$; $Ag + H_2SO_4$ | Бесцветные; ромбические кристаллы | Сл. р. в воде |
| Au | $H[Au(SO_4)_2]$ | $Au(OH)_3 + H_2SO_4$ (конц.) | — | — |

Примечание. Принятые сокращения см. в табл. 4.38.

*ТАБЛИЦА 4,45*

## НИТРОКОМПЛЕКСЫ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

| Металл | Соединение | Способ получения | Цвет; состояние | Растворимость |
|---|---|---|---|---|
| Ru | $Na_2[RuNO(NO_2)_4OH] \times 2H_2O$ | — | Оранжевый; кристаллическое | Р. в воде, ацетоне, спирте |
| Rh | $Na_3[Rh(NO_2)_6]$ | $RhCl_3 \cdot 3H_2O + NaNO_2$ | Белый; кристаллическое | Р. в воде (40 % при 25 °С) 100 г в 100 мл воды при 100 °С |
| | $Na(NH_4)_2[Rh(NO_2)_6]$ | $Na_3[Rh(NO_2)_6] + NH_4Cl$ | Белый; кристаллическое | Р. в воде (0,216 % при 25 °С), соль калия и смешанные соли сл. р. в воде |
| Pd | $K_2[Pd(NO_2)_4]$ | $K_2[PdCl_4] + KNO_2$ | Светло-желтый; призматические кристаллы | Х. р. в воде |

*Продолжение табл. 4.45*

| Металл | Соединение | Способ получения | Цвет; состояние | Растворимость |
|---|---|---|---|---|
| Os | $Na_2[OsNO(NO_2)_4OH] \times 2H_2O$ | $Na_2[OsCl_6] + NaNO_2$, без доступа воздуха | Желтый; кристаллическое | Р. в воде |
| Ir | $Na_3[Ir(NO_2)_6]$ | — | Белый; кристаллическое | Х. р. в воде |
| | $K_3[Ir(NO_2)_6]$ | $H_2[IrCl_6] + KNO_2$ | | Сл. р. в воде, н. р. в спирте, эфире |
| Pt | $K_2[Pt(NO_2)_4]$ | $K_2[PtCl_4] + KNO_2$ | Бесцветное; кристаллическое | Х. р. в воде, н. р. в спирте, эфире |
| | $K_2[Pt(NO_2)_6]$ | $[PtCl_4]^{2-}$ или $[Pt(NO_2)_4]^{2-}$ } $+HNO_3$ | Бесцветное; кристаллическое | — |

Примечание. Принятые сокращения см. в табл. 4.38.

*ТАБЛИЦА 4.46*

## КОМПЛЕКСНЫЕ АММИАКАТЫ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

| Металл | Соединение | Способ получения | Цвет; состояние | $t_{разл}$, °C | Растворимость |
|---|---|---|---|---|---|
| Ru | $[Ru_3O_2(NH_3)_4]Cl_6 \cdot 4H_2O$ | $RuCl_3 \cdot nH_2O + NH_3$ | Красный; кристаллическое | — | Х. р. в воде |
| | $[Ru(NH_3)_5N_2]Cl_2$ | $[Ru(NH_3)_5(H_2O)]^{2+} + NH_2—NH_2$ или $NaN_3$ | Красный; кристаллическое | — | Р. в воде, диметилсульфоксиде |
| Rh | $[RhCl_3(NH_3)_3]$ | $RhCl_6^{3-} + NH_3 + NH_4Cl + CH_3COOH$ | Светло-желтый; кристаллическое | — | Сл. р. в воде (0,05 %) |
| | $[RhCl(NH_3)_5]Cl_2$ | $RhCl_3 \cdot 3H_2O + NH_4Cl + NH_3$ | Желтоватый; кристаллическое | 200 | Р. в воде (0,83 %), в 10 % HCl (0,001 %) |
| | $[Rh(NH_3)_6]Cl_2$ | — | — | — | — |
| Pd | $[Pd(NH_3)_4][PdCl_4]$ | $H_2[PdCl_4] + NH_3$ | Розовый; кристаллическое | — | Сл. р. в воде |
| | Транс-$[PdCl_2(NH_3)_2]$ | $[Pd(NH_3)_4]^{2+} + HCl$ | Желто - оранжевый; кристаллическое | 260 | — |
| | Цис-$[PdCl_2(NH_3)_2]$ | $Na_2[PdCl_4] + NH_4CH_3COO$ (р-р в спирте) | Желто - коричневый; кристаллическое | 332 | Р. в воде (0,269 %) |
| | $[Pd(NH_3)_4Cl_2]$ | $[PdCl_2(NH_3)_2] + NH_3$ | Бесцветное; кристаллическое | 185 | Х. р. в воде |
| Os | $[OsO_2(NH_3)_4]Cl_2$ | $[OsO_2(OH)_4]^{2-} + NH_4Cl$, NaOH | Светло-желтый; кристаллическое | — | Сл. р. в воде, н. р. в $NH_4Cl$, спирте |
| Ir | $[IrCl(NH_3)_5]Cl_2$ | $IrCl_3 \cdot H_2O + NH_3$, $p$, $t$ | Светло-желтый; кристаллическое | — | Р. в воде (0,066 %) при 13,8 °C |
| Pt | $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$ | $[PtCl_4]^{2-} + [Pt(NH_3)_4]^{2+}$ | Темно-зеленый; кристаллическое | 290 | Н. р. в воде |
| | Цис-$[PtCl_2(NH_3)_2]$ | $[PtCl_4]^{2-} + CH_3COONH_4$ | Ярко-желтый; кристаллическое | 280 | Р. в воде (0,2523 %) |

Примечание. Принятые сокращения см. в табл. 4.38.

*ТАБЛИЦА 4.47*

## ЦИАНОКОМПЛЕКСЫ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

| Металл | Соединение | Способ получения | Цвет; состояние | Растворимость |
|---|---|---|---|---|
| Ru | $K_4[Ru(CN)_6]$ | $K_2[Ru(H_2O)Cl_5] + KCN$ | Бесцветное; кристаллическое | Х. р. в воде, кислотах, щелочах |

*Продолжение табл. 4.47*

| Металл | Соединение | Способ получения | Цвет; состояние | Растворимость |
|---|---|---|---|---|
| Rh | $K_3[Rh(CN)_6]$ | $Rh(OH)_3 \cdot nH_2O + KCN$, Ar | Бесцветное; кристаллическое | Х. р. в воде, кислотах, щелочах |
| Pd | $K_4[Pd(CN)_4]$ | $K_2[Pd(CN)_4] + Na^\circ$, $NH_3$(ж) | Желтый; кристаллическое | Р. в воде |
| | $K_2[Pd(CN)_4] \cdot nH_2O$, где $n=1,3$ | $PdCl_2 \cdot nH_2O + KCN$ | Бесцветное; кристаллическое | Х. р. в воде |
| Os | $K_4[Os(CN)_6] \cdot 3H_2O$ | $(NH_4)_2[OsCl_6] + KCN$, сплав<br>$K_2[OsO_4] + KCN$, $t$ | То же<br>» | То же<br>» |
| Ir | $K_3[Ir(CN)_6]$ | $(NH_4)_3[IrCl_6] + KCN$, сплав | » | Р. в воде |
| Pt | $K_2[Pt(CN)_4]$ | $K_2[PtCl_4] + KCN$, сплав | » | Х. р. в воде |
| Ag | $K[Ag(CN)_2]$ | $Ag + O_2 + KCN$ | Бесцветное; кристаллическое | Р. в воде |
| Au | $K[Au(CN)_2]$ | $Au + O_2 + KCN$ | Желтый; кристаллическое | Х. р. в воде |
| | $K[Au(CN)_4] \cdot 3H_2O$ | — | Бесцветный; кристаллическое | Р. в воде |
| | $H[Au(CN)_4] \cdot 3H_2O$ | — | То же | Х. р. в воде, спирте, эфире |

Примечание. Принятые сокращения см. в табл. 4.38.

*ТАБЛИЦА 4.48*

## КАРБОНИЛЫ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

| Металл | Соединение | Способ получения | Цвет; состояние | Температура, °C | Растворимость |
|---|---|---|---|---|---|
| Ru | $Ru(CO)_5$ | $Ru + CO$, 20 Па | Бесцветная жидкость | —22 (пл.) | Н. р. в воде, р. в органических растворителях |
| | $Ru_3(CO)_{12}$ | $Ru(C_5H_7O_2)_3 + H_2 + CO$, 140—160 °C, 20 Па | Оранжевый; кристаллическое | 154 (пл.) | Н. р. в воде, спирте, ацетоне |
| Rh | $Rh_2(CO)_8$ | $Rh + CO$, 200 °C, $p$ | Желтый; кристаллическое | 76 (пл.) | Разлагается водой, р. в органических растворителях |
| | $Rh_6(CO)_{16}$ | $RhCl_3 \cdot 3H_2O + CO$, 150 °C | Черные чешуйки | 220 (разл.) в CO | — |
| Os | $Os(CO)_5$ | $OsI_3 + CO$, 150—300 °C, Cu, Ag, 20—30 Па | Бесцветная жидкость | —15 (пл.) | Р. в органических растворителях |
| | $Os_3(CO)_{12}$ | $OsO_4 + CO$, 150 °C, метанол, 10 Па | Желтый; кристаллическое | 224 (пл.) | Р. в углеводородах |
| Ir | $Ir_2(CO)_8$ | $IrCl_3 + CO$, 200 °C, Cu | Желто-зеленый; кристаллическое | 150 (возг.) | Р. в эфире, спирте, н. р. в воде |
| | $Ir_4(CO)_{12}$ | $IrCl_3 \cdot 3H_2O + CO$, 60 °C, метанол, 5 Па | Желтый; кристаллическое | 210 (возг. в CO) | Р. в циклогексане, н. р. в воде |
| Pt | $[Pt(CO)_2]_x$ | $K_2[PtBr_4] + CO + HBr$, 80 °C | Темно-вишневый; аморфное | — | Р. в кетонах, аминах |

3в—3—1

Примечание. Принятые сокращения см. в табл. 4.38.

*ТАБЛИЦА 4.49*

## НИТРОЗОКОМПЛЕКСЫ РУТЕНИЯ И ОСМИЯ

| Металл | Соединение | Способ получения | Цвет; состояние | $t_{разл}$, °C | Растворимость |
|---|---|---|---|---|---|
| Ru | $K_2[RuNOCl_5]$ | $Na_2[RuNO(NO_2)_4OH] + HCl + KCl$ | Темно-красный; кристаллическое | 440 | Р. в воде, HCl, н. р. в спирте |

| Металл | Соединение | Способ получения | Цвет; состояние | $t_{разл}$, °С | Растворимость |
|---|---|---|---|---|---|
| Ru | $[RuNO(NO_3)_3(H_2O)_2]$ | $RuO_4+HNO_3+NO$ | Красно-бурый; твердое | — | Р. в воде и кислотах |
| | $[RuNO(NO_2)_2(NH_3)_2OH]$ | $Na_2[RuNO(NO_2)_4OH]+NH_3$ | Желтый; кристаллическое | 200 | Н. р. в спирте, эфире, воде |
| | $Na_2[RuNO(NO_2)_4OH]\times 2H_2O$ | $[RuCl_6]^{2-}+NaNO_2$ | Оранжевый; кристаллическое | 200 | Р. в воде, ацетоне, спирте |
| | $(NH_4)_2[RuNOCl_5]$ | $Ru(III)+HNO_3+HCl+NH_4Cl$ | Малиново-красный; кристаллическое | 320 | Р. в воде (5 %) |
| | $RuNO(OH)_3\cdot 2H_2O$ | $[RuNOCl_5]^{2-}+OH^-$ | Черно-коричневый; аморфное | 250 | Н. р. в воде |
| Os | $K_2[OsNOCl_5]$ | $Na_2[OsNO(NO_2)_4OH]\cdot 2H_2O + KCl+HCl$ | Красный; кристаллическое | 440 | Р. в воде, HCl, н. р. в спирте |
| | $(NH_4)_2[OsNOCl_5]$ | $Na_2[OsNO(NO_2)_4OH]\cdot 2H_2O + NH_4Cl+HCl$ | Вишневый; кристаллическое | 290 | Н. р. в спирте, ацетоне, воде |
| | $Na[OsNO(NO_2)_4OH]\times 2H_2O$ | $Na_2[OsCl_6]+NaNO_2$ | Желтый; кристаллическое | 180 | Р. в воде, спирте, ацетоне |

Примечание. Принятые сокращения см. в табл. 4.38.



## 4.13. Коррозионная стойкость

Высокая коррозионная стойкость благородных металлов позволяет применять их в самых жестких условиях работы. Благородные металлы отличаются высокой стойкостью против действия кислот, щелочей, солей и газов. Если расположить эти металлы в порядке понижения относительной коррозионной стойкости в кислотах, щелочах и окислителях, получим следующий ряд: иридий, рутений, родий, осмий, золото, платина, палладий и серебро [9, 280]. В табл. 4.50 приведены данные по коррозионной стойкости благородных металлов [9]. При нагревании на воздухе платина, золото и серебро практически не окисляются. Сравнительно легко окисляются осмий, рутений и иридий. Эти металлы обра-

*ТАБЛИЦА 4.50*

**КАЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА КОРРОЗИИ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Условные обозначения: А — весьма устойчив (коррозия отсутствует); Б — устойчив (слабо подвержен коррозии); В — мало устойчив (подвержен коррозии); Г — не устойчив (быстро корродирует)

| Коррозионная среда | $t$, °С | Металлы | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Ag | Au | Ru | Rh | Pd | Os | Ir | Pt |
| Серная кислота концентрированная | 18 | В | А | А | А | А | А | А | А |
| То же | 100 | Г | А | А | А | Б | А | А | А |
| » | 250 | Г | А | А | А | В | Б | А | Б |
| Надсерная кислота | 18 | — | А | А | А | — | — | А | — |
| Селеновая кислота ($d$=1,4) | 18 | — | А | — | — | В | — | — | А |
| То же | 100 | — | А | — | — | Г | — | — | В |
| Азотная кислота 0,1 н. | 18 | Б | А | А | А | А | — | А | А |
| Азотная кислота 1 н. | 18 | В | А | А | А | Б | — | А | А |
| Азотная кислота 2 н. | 18 | Г | А | А | А | В | Б | А | А |
| Азотная кислота 70 %-ная | 18 | Г | А | А | А | Г | В | А | А |
| То же | 100 | Г | А | А | А | Г | Г | А | А |
| Азотная кислота дымящая | 18 | Г | Б | А | А | Г | Г | А | А |
| Соляная кислота 36 %-ная | 18 | В | А | А | А | А, Б | А | А | А |
| То же | 100 | Г | А | А | А | Б | В | А | Б |
| Царская водка | 18 | В | Г | А | А | Г | Г | А | Г |
| То же | $t_{кип}$ | Г | Г | А, Б | А, Б | Г | Г | А | Г |
| Фосфорная кислота | 100 | — | А | А | А | Б | Г | А | А |
| Плавиковая кислота 40 %-ная | 18 | В | А | А | А | А | А | А | А |
| Хлорная кислота | 18—100 | — | — | — | — | А<br>В | — | — | А<br>В |
| Бромистоводородная кислота ($d$=1,7) | 18 | — | А | А | Б | Г | А | А | Б |
| То же | 100 | — | — | А | В | Г | Г, В | А | Г |
| Йодистоводородная кислота ($d$=1,75) | 18 | — | А | А | А | Г | Б | А | А |
| То же | 100 | — | А | А | А | Г | В | А | Г |

| Коррозионная среда | t, °C | Металлы | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Ag | Au | Ru | Rh | Pd | Os | Ir | Pt |
| Органические кислоты | 18 | А | А | А | А | А | А | А | А |
| То же | 100 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Раствор HCN в присутствии кислорода | — | — | В | — | — | — | — | — | — |
| Фтор | 18— | — | А | — | — | — | — | — | В |
| » | 100 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Хлор сухой | 18 | — | Б | А | А | В | А | А | Б |
| Хлор влажный, хлорная вода | 18 | — | Г | А | А | Г | В | А | Б |
| Иод | 18 | — | Б | А | Б | Б | Б | А | А |
| Иод (раствор в иодистом калии) | 18 | — | Г | А, В | Б, В | В | — | А | — |
| Иод (раствор в спирте) | 18 | — | В | Б | Б | Б | — | А | А |
| Бром жидкий сухой | 18 | — | Г | А | А | Г | Г | А | В |
| Бром жидкий влажный | 18 | — | Г | А | А | Г | Б | А | В |
| Бромная вода | 18 | — | Г | Б | — | Б | Б | — | А |
| Раствор NaClO | 18 | — | — | Г | Б | В | Г | А | А |
| То же | 100 | — | — | Г | Б | Г | Г | Б | А |
| Раствор $FeCl_3$ | 18 | — | Б | А | А | В | В | А | — |
| То же | 100 | — | — | А | А | Г | Г | А | — |
| Раствор $HgCl_2$ | 100 | — | — | В | А | А | А | А | А |
| Раствор $CuSO_4$ | 100 | — | А | А | А | А | А | А | А |
| Раствор $Al_2(SO_4)_3$ | 100 | — | — | А | А | А | — | А | А |
| Раствор $CuCl_2$ | 100 | — | — | А | А | Б | — | А | А |
| Раствор KCN | 18 | — | Г | — | — | В | — | — | А |
| То же | 100 | — | Г | — | — | Г | — | — | В |
| Сера | 100 | — | А | А | А | А | А | А | А |
| Сероводород влажный | 18 | — | А | А | А | А | А | А | А |
| Сернистый натрий в присутствии кислорода | 18 | — | Г | — | — | — | — | — | — |
| Ртуть | 18 | — | Г | — | — | — | — | — | — |
| Аммиак в растворе | 18 | А | А | А | А | А | А | А | А |
| Едкий натр в растворе | 18 | А | А | А | А | А | А | А | А |
| Едкий натр расплавленный | — | А | А | В | Б | Б | В | Б | Б |
| Перекись натрия расплавленная | — | А | Г | В | Б | Г | В | В | Г |
| Углекислый натрий расплавленный | — | А | А | Б | Б | Б | Г | А | А |
| Азотнокислый натрий расплавленный | — | Г | А | А | А | В | Г | А | А |
| Сернокислый натрий расплавленный | — | Г | А | Б | В | В | Б | А | Б |
| Уксусная кислота, ледяная | 100 | — | А | А | А | — | А | А | А |



зуют стойкие окислы, обладающие высокой упругостью паров, поэтому при высоких температурах наблюдается их испарение, что следует учитывать при разработке технологических схем обработки. Палладий устойчив на воздухе даже при повышенных температурах. Палладий не корродирует и не тускнеет в атмосфере сероводорода [281]. Следует отметить, что химическая активность компактных металлов, полученных плавлением, сильно отличается от губчатых аффинированных и порошковых металлов. Большинство компактных платиновых металлов плохо растворимы в кислотах и их смесях даже при нагреве. Компактные родий, иридий, осмий и рутений не растворяются в кислотах и в кипящей царской водке. В мелкодисперсном состоянии родий растворяется в горячей серной кислоте и царской водке [282]. Иридий, осмий и рутений можно перевести в раствор электрохимическим растворением переменным током [283] или путем дополнительных сплавлений с некоторыми неорганическими реагентами. Платина растворяется в кипящей серной кислоте и царской водке [282]. Палладий в отличие от других металлов платиновой группы растворяется в азотной кислоте. Кипящая серная кислота окисляет мелкодисперсный осмий с образованием тетраоксида осмия и сернистого газа [282].

## 4.14. Электрохимические и адсорбционные свойства

Важнейшая электрохимическая характеристика — электродный потенциал металла в растворе или расплаве, содержащем ионы этого металла [284]. Эта величина определяет термодинамическую устойчивость металла, т. е. условия, при которых возможен переход ионов через границу металл — раствор или металл — расплав. Так как в водных растворах в электродных равновесиях могут участвовать ионы $H^+$ и $OH^-$, то значения равновесных потенциалов $E_0$ могут зависеть от pH. Наглядное представление об областях термодинамической устойчивости дают диаграммы pH — потенциал (диаграммы Пурбе). Данные для построения этих диаграмм приведены в табл. 4.51—4.58 [285]. На рис. 4.37

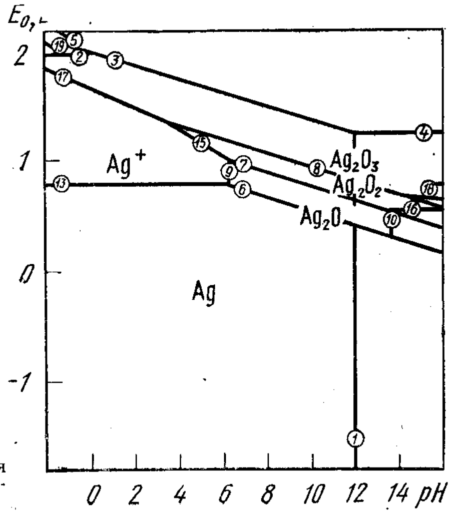



Рис. 4.37. Диаграмма Пурбе для серебра (цифры соответствуют номеру линии в табл. 4.52)

ТАБЛИЦА 4.51

## УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ ДИАГРАММ ПУРБЕ ДЛЯ СЕРЕБРА

| Номер линии (см. рис. 4.37) | Равновесная реакция | Уравнение линии (см. рис. 4.37) |
|---|---|---|
| 1 | $AgO^- + 2H^+ \rightleftarrows Ag^+ + H_2O$ | $\lg[AgO^-]/[Ag^+] = -24{,}04 + 2\ pH$ |
| 2 | $Ag^{2+} + e \rightleftarrows Ag^+$ | $E_0 = -1{,}980 + 0{,}0591 \lg[Ag^{2+}]/[Ag^+]$ |
| 3 | $AgO^+ + 2H^+ + 2e \rightleftarrows Ag^+ + H_2O$ | $E_0 = 1{,}998 - 0{,}06591\ pH + 0{,}0295 \lg[AgO^+]/[Ag^+]$ |
| 4 | $AgO^+ + 2e \rightleftarrows AgO^-$ | $E_0 = 1{,}288 + 0{,}0295 \lg[AgO^+]/[AgO^-]$ |
| 5 | $AgO^+ + 2H^+ + e \rightleftarrows Ag^{2+} + H_2O$ | $E_0 = 2{,}016 - 0{,}1182\ pH + 0{,}0591 \lg[AgO^+]/[Ag^{2+}]$ |
| 6 | $Ag_2O + 2H^+ + 2e \rightleftarrows 2Ag + H_2O$ | $E_0 = 1{,}173 - 0{,}0591\ pH$ |
| 7 | $2AgO + 2H^+ + 2e \rightleftarrows Ag_2O + H_2O$ | $E_0 = 1{,}398 - 0{,}0591\ pH$ |
| 8 | $Ag_2O_3 + 2H^+ + 2e \rightleftarrows 2AgO + H_2O$ | $E_0 = 1{,}569 - 0{,}0591\ pH$ |
| 9 | $Ag_2O + 2H^+ \rightleftarrows 2Ag^+ + H_2O$ | $\lg[Ag^+] = 6{,}33 - pH$ |
| 10 | $2AgO^- + 2H^+ \rightleftarrows Ag_2O + H_2O$ | $\lg[AgO^-] = -17{,}72 + pH$ |
| 11 | $AgO + 2H^+ \rightleftarrows Ag^{2+} + H_2O$ | $\lg[Ag^{2+}] = -3{,}53 - 2\ pH$ |
| 12 | $Ag_2O_3 + 2H^+ \rightleftarrows 2AgO^+ + H_2O$ | $\lg[AgO^+] = -11{,}10 - pH$ |
| 13 | $Ag^+ + e \rightleftarrows Ag$ | $E_0 = 0{,}799 + 0{,}0591 \lg[Ag^+]$ |
| 14 | $AgO^- + 2H^+ + e \rightleftarrows Ag + H_2O$ | $E_0 = 2{,}220 - 0{,}1182\ pH + 0{,}0591 \lg[AgO^-]$ |
| 15 | $AgO + 2H^+ + e \rightleftarrows Ag^+ + H_2O$ | $E_0 = 1{,}772 - 0{,}1182\ pH - 0{,}0591 \lg[Ag^+]$ |
| 16 | $AgO + e \rightleftarrows AgO^-$ | $E_0 = 0{,}351 - 0{,}0591 \lg[AgO^-]$ |
| 17 | $Ag_2O_3 + 6H^+ + 4e \rightleftarrows 2Ag^+ + 3H_2O$ | $E_0 = 1{,}670 - 0{,}0886\ pH - 0{,}0295 \lg[Ag^+]$ |
| 18 | $Ag_2O_3 + 2H^+ + 4e \rightleftarrows 2AgO^- + H_2O$ | $E_0 = 0{,}960 - 0{,}0295\ pH - 0{,}0295 \lg[AgO^-]$ |
| 19 | $Ag_2O_3 + 6H^+ + 2e \rightleftarrows 2Ag^{3+} + 3H_2O$ | $E_0 = 1{,}360 - 0{,}1773\ pH - 0{,}0591 \lg[Ag^{2+}]$ |

ТАБЛИЦА 4.52

## УРАВНЕНИЕ ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ ДИАГРАММ ПУРБЕ ДЛЯ ЗОЛОТА

| Номер линии | Равновесная реакция | Уравнение линии |
|---|---|---|
| 1 | $H_3AuO_3 + 3H^+ \rightleftarrows Au^{3+} + 3H_2O$ | $\lg[H_3AuO_3]/[Au^{3+}] = -3{,}43 + 3\ pH$ |
| 2 | $H_2AuO_3^- + H^+ \rightleftarrows H_3AuO_3$ | $\lg[H_2AuO_3^-]/[H_3AuO_3] = -11{,}74 + pH$ |
| 3 | $HAuO_3^{2-} + H^+ \rightleftarrows H_2AuO_3^-$ | $\lg[HAuO_3^{2-}]/[H_2AuO_3^-] = -13{,}35 + pH$ |
| 4 | $AuO_3^{3-} + H^+ \rightleftarrows HAuO_3^{2-}$ | $\lg[AuO_3^{3-}]/[HAuO_3^{2-}] = -15{,}99 + pH$ |
| 5 | $Au^{3+} + 2e \rightleftarrows Au^+$ | $E_0 = 1{,}401 + 0{,}0295 \lg[Au^{3+}]/[Au^+]$ |
| 6 | $H_3AuO_3 + 3H^+ + 2e \rightleftarrows Au^+ + 3H_2O$ | $E_0 = 1{,}502 - 0{,}0886\ pH + 0{,}0295 \lg[H_3AuO_3]/[Au^+]$ |
| 7 | $H_2AuO_3^- + 4H^+ + 2e \rightleftarrows Au^+ + 3H_2O$ | $E_0 = 1{,}849 - 0{,}1182\ pH + 0{,}0295 \lg[H_2AuO_3^-]/[Au^+]$ |





| Номер линии | Равновесная реакция | Уравнение линии |
|---|---|---|
| 8 | $HAuO_3^{2-} + 5H^+ + 2e \rightleftarrows Au^+ + 3H_2O$ | $E_0 = 2{,}243 - 0{,}1477\ pH + 0{,}0295 \lg[HAuO_3^{2-}]/[Au^+]$ |
| 9 | $Au_2O_3 + 6H^+ + 6e \rightleftarrows 2Au + 3H_2O$ | $E_0 = 1{,}457 - 0{,}0591\ pH$ |
| 10 | $2AuO_2 + 2H^+ + 2e \rightleftarrows Au_2O_3 + H_2O$ | $E_0 = 2{,}630 - 0{,}0591\ pH$ |
| 11 | $Au_2O_3 + 6H^+ \rightleftarrows 2Au^{3+} + 3H_2O$ | $\lg[Au^{3+}] = -2{,}08 - 3\ pH$ |
| 12 | $2H_3AuO_3 \rightleftarrows Au_2O_3 + 3H_2O$ | $\lg[H_3AuO_3] = -5{,}53$ |
| 13 | $2H_2AuO_3^- + 2H^+ \rightleftarrows Au_2O_3 + 3H_2O$ | $\lg[H_2AuO_3^-] = -17{,}24 + pH$ |
| 14 | $2HAuO_3^{2-} + 4H^+ \rightleftarrows Au_2O_3 + 3H_2O$ | $\lg[HAuO_3^{2-}] = -30{,}59 + 2\ pH$ |
| 15 | $Au^+ + e \rightleftarrows Au$ | $E_0 = 1{,}692 + 0{,}0591 \lg[Au^+]$ |
| 16 | $Au^{3+} + 3e \rightleftarrows Au$ | $E_0 = 1{,}498 + 0{,}0197 \lg[Au^{3+}]$ |
| 17 | $H_3AuO_3 + 3H^+ + 3e \rightleftarrows Au + 3H_2O$ | $E_0 = 1{,}565 - 0{,}0591\ pH + 0{,}0197 \lg[H_3AuO_3]$ |
| 18 | $H_2AuO_3^- + 4H^+ + 3e \rightleftarrows Au + 3H_2O$ | $E_0 = 1{,}796 - 0{,}0788\ pH + 0{,}0197 \lg[H_2AuO_3^-]$ |
| 19 | $HAuO_3^{2-} + 5H^+ + 3e \rightleftarrows Au + 3H_2O$ | $E_0 = 2{,}059 - 0{,}0985\ pH + 0{,}0197 \lg[HAuO_3^{2-}]$ |
| 20 | $AuO_2 + 4H^+ + e \rightleftarrows Au^{3+} + 2H_2O$ | $E_0 = 2{,}507 - 0{,}2346\ pH - 0{,}0591 \lg[Au^{3+}]$ |
| 21 | $AuO_2 + H_2O + H^+ + e \rightleftarrows H_3AuO_3$ | $E_0 = 2{,}305 - 0{,}0591\ pH - 0{,}0591 \lg[H_3AuO_3]$ |
| 22 | $AuO_2 + H_2O + e \rightleftarrows H_2AuO_3^-$ | $E_0 = 1{,}611 - 0{,}0591 \lg[H_2AuO_3^-]$ |
| 23 | $AuO_2 + H_2O + e \rightleftarrows HAuO_3^{2-} + H^+$ | $E_0 = 0{,}822 + 0{,}0591\ pH - 0{,}0591 \lg[HAuO_3^{2-}]$ |

ТАБЛИЦА 4.53

## УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ ДИАГРАММ ПУРБЕ ДЛЯ РУТЕНИЯ

| Номер линии | Равновесная реакция | Уравнение линии |
|---|---|---|
| 1 | $HRuO_5^- + H^+ \rightleftarrows H_2RuO_5$ | $\lg[HRuO_5^-]/[H_2RuO_5] = -11{,}22 + pH$ |
| 2 | $RuO_4^{2-} + 8H^+ + 4e \rightleftarrows Ru^{2+} + 4H_2O$ | $E_0 = 1{,}563 - 0{,}1182\ pH + 0{,}0148 \lg[RuO_4^{2-}]/[Ru^{2+}]$ |
| 3 | $RuO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftarrows Ru^{2+} + 4H_2O$ | $E_0 = 1{,}368 - 0{,}0945\ pH + 0{,}0118 \lg[RuO_4^-]/[Ru^{2+}]$ |
| 4 | $H_2RuO_5 + 8H^+ + 6e \rightleftarrows Ru^{2+} + 5H_2O$ | $E_0 = 1{,}307 - 0{,}0788\ pH + 0{,}0098 \lg[H_2RuO_5]/[Ru^{2+}]$ |
| 5 | $RuO_4^- + e \rightleftarrows RuO_4^{2-}$ | $E_0 = 0{,}590 + 0{,}0591 \lg[RuO_4^-]/[RuO_4^{2-}]$ |

| Номер линии | Равновесная реакция | Уравнение линии |
|---|---|---|
| 6 | $H_2RuO_5+e\rightleftarrows RuO_4^-+H_2O$ | $E_0=1{,}001+0{,}0591\lg[H_2RuO_5]/[RuO_4^-]$ |
| 7 | $HRuO_5^-+H^++e\rightleftarrows RuO_4^-+H_2O$ | $E_0=1{,}660-0{,}0591\,pH+0{,}0591\lg[HRuO_5^-]/[RuO_4^-]$ |
| 8 | $Ru_2O_3+6H^++6e\rightleftarrows 2Ru+3H_2O$ | $E_0=0{,}738-0{,}0591\,pH$ |
| 9 | $2RuO_2+2H^++2e\rightleftarrows Ru_2O_3+H_2O$ | $E_0=0{,}937-0{,}0591\,pH$ |
| 10 | $RuO_4+4H^++4e\rightleftarrows RuO_2+2H_2O$ | $E_0=1{,}387-0{,}0591\,pH$ |
| 11 | $H_2RuO_5\rightleftarrows RuO_4+H_2O$ | $\lg[H_2RuO_5]=-0{,}88$ |
| 12 | $HRuO_5^-+H^+\rightleftarrows RuO_4+H_2O$ | $\lg[HRuO_5^-]=-12{,}10+pH$ |
| 13 | $Ru^{2+}+2e\rightleftarrows Ru$ | $E_0=0{,}455+0{,}0295\lg[Ru^{2+}]$ |
| 14 | $RuO_4^-+8H^++6e\rightleftarrows Ru+4H_2O$ | $E_0=1{,}193-0{,}0788\,pH+0{,}0098\lg[RuO_4^{2-}]$ |
| 15 | $Ru_2O_3+6H^++2e\rightleftarrows 2Ru^{2+}+3H_2O$ | $E_0=1{,}304-0{,}1773\,pH-0{,}0591\lg[Ru^{2+}]$ |
| 16 | $RuO_2+4H^++2e\rightleftarrows Ru^{2+}+2H_2O$ | $E_0=1{,}120-0{,}1182\,pH-0{,}0295\lg[Ru^{2+}]$ |
| 17 | $2RuO_4^{2-}+10H^++6e\rightleftarrows Ru_2O_3+5H_2O$ | `$E_0=1{,}649-0{,}0985\,pH+0{,}0197\lg[RuO_4^{2-}]$ |
| 18 | $RuO_4^{2-}+4H^++2e\rightleftarrows RuO_2+2H_2O$ | $E_0=2{,}005-0{,}1182\,pH+0{,}0295\lg[RuO_4^{2-}]$ |
| 19 | $RuO_4^-+4H^++3e\rightleftarrows RuO_2+2H_2O$ | $E_0=1{,}533-0{,}0788\,pH+0{,}0197\lg[RuO_4^-]$ |
| 20 | $H_2RuO_5+4H^++4e\rightleftarrows RuO_2+3H_2O$ | $E_0=1{,}400-0{,}0591\,pH+0{,}0148\lg[H_2RuO_5]$ |
| 21 | $RuO_4+e\rightleftarrows RuO_4^-$ | $E_0=0{,}950-0{,}0591\lg[RuO_4^-]$ |

*ТАБЛИЦА 4.54*

## УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ ДИАГРАММ ПУРБЕ ДЛЯ ОСМИЯ

| Номер линии | Равновесная реакция | Уравнение линии |
|---|---|---|
| 1 | $HOsO_5^-+H^+\rightleftarrows H_2OsO_5$ | $\lg[HOsO_5^-]/[H_2OsO_5]=-10{,}00+pH$ |
| 2 | $OsO_5^{2-}+H^+\rightleftarrows HOsO_5^-$ | $\lg[OsO_5^{2-}]/[HOsO_5^-]-14{,}50+pH$ |
| 3 | $H_2OsO_5+2e\rightleftarrows OsO_4^{2-}+H_2O$ | $E_0=0{,}418+0{,}0295\lg[H_2OsO_5]/[OsO_4^{2-}]$ |





| Номер линии | Равновесная реакция | Уравнение линии |
|---|---|---|
| 4 | $HOsO_5^-+H^++2e\rightleftarrows OsO_4^{2-}+H_2O$ | $E_0=0{,}714-0{,}0295\,pH+0{,}0295\lg[HOsO_5^-]/[OsO_4^{2-}]$ |
| 5 | $OsO_5^{2-}+2H^++2e\rightleftarrows OsO_4^{2-}+H_2O$ | $E_0=1{,}142-0{,}0591\,pH+0{,}0295\lg[OsO_5^{2-}]/[OsO_4^{2-}]$ |
| 6 | $OsO_2+4H^++4e\rightleftarrows Os+2H_2O$ | $E_0=0{,}687-0{,}0591\,pH$ |
| 7 | $OsO_4+4H^++4e\rightleftarrows OsO_2+2H_2O$ | $E_0=1{,}005-0{,}0591\,pH$ |
| 8 | $H_2OsO_5\rightleftarrows OsO_4+H_2O$ | $\lg[H_2OsO_5]=-0{,}55$ |
| 9 | $HOsO_5^-+H^+\rightleftarrows OsO_4+H_2O$ | $\lg[HOsO_5^-]=-10{,}55+pH$ |
| 10 | $OsO_4^{2-}+8H^++6e\rightleftarrows Os+4H_2O$ | $E_0=0{,}994-0{,}0788\,pH+0{,}0098\lg[OsO_4^{2-}]$ |
| 11 | $H_2OsO_5+8H^++8e\rightleftarrows Os+5H_2O$ | $E_0=0{,}850-0{,}0591\,pH+0{,}0074\lg[H_2OsO_5]$ |
| 12 | $OsO_4^{2-}+4H^++2e\rightleftarrows OsO_2+2H_2O$ | $E_0=1{,}607-0{,}1182\,pH+0{,}0295\lg[OsO_4^{2-}]$ |
| 13 | $H_2OsO_5+4H^++4e\rightleftarrows OsO_2+3H_2O$ | $E_0=1{,}013-0{,}0591\,pH+0{,}0148\lg[H_2OsO_5]$ |
| 14 | $OsO_4+2e\rightleftarrows OsO_4^{2-}$ | $E_0=0{,}402-0{,}0295\lg[OsO_4^{2-}]$ |
| 15 | $H_2OsO_5\rightleftarrows OsO_4+H_2O$ | $\lg p_{OsO_4}/[H_2OsO_5]=-1{,}50$ |
| 16 | $HOsO_5^-+H^+\rightleftarrows OsO_4+H_2O$ | $\lg p_{OsO_4}/[HOsO_5^-]=8{,}50-pH$ |
| 17 | $OsO_5^{2-}+2H^+\rightleftarrows OsO_4+H_2O$ | $\lg p_{OsO_4}/[OsO_5^{2-}]=22{,}99-2\,pH$ |
| 18 | $OsO_4+2e\rightleftarrows OsO_4^{2-}$ | $E_0=0{,}463+0{,}0295\lg p_{OsO_4}/[OsO_4^{2-}]$ |
| 19 | $OsO_4+4H^++4e\rightleftarrows OsO_2+2H_2O$ | $E_0=1{,}035-0{,}0591\,pH+0{,}0148\lg p_{OsO_4}$ |

*ТАБЛИЦА 4.55*

## УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ ДИАГРАММ ПУРБЕ ДЛЯ РОДИЯ

| Номер линии | Равновесная реакция | Уравнение линии |
|---|---|---|
| 1 | $Rh^{2+}+e\rightleftarrows Rh^+$ | $E_0=0{,}600+0{,}0591\lg[Rh^{2+}]/[Rh^+]$ |
| 2 | $RhO_4^{2}+8H^++5e\rightleftarrows Rh^++4H_2O$ | $E_0=1{,}717-0{,}0946\,pH+0{,}0118\lg[RhO_4^{2-}]/[Rh^+]$ |
| 3 | $Rh^{3+}+e\rightleftarrows Rh^{2+}$ | $E_0=1{,}198+0{,}0591\lg[Rh^{3+}]/[Rh^{2+}]$ |

| Номер линии | Равновесная реакция | Уравнение линии |
|---|---|---|
| 4 | $RhO_4^{2-}+8H^++4e\rightleftarrows Rh^{2+}+4H_2O$ | $E_0=1{,}995-0{,}1182\,pH+0{,}0148\lg\left[RhO_4^{2-}\right]/[Rh^{2+}]$ |
| 5 | $RhO_4^{2-}+8H^++3e\rightleftarrows Rh^{3+}+4H_2O$ | $E_0=2{,}261-0{,}1576\,pH+0{,}0197\lg\left[RhO_4^{2-}\right]/[Rh^{3+}]$ |
| 6 | $Rh_2O+2H^++2e\rightleftarrows 2Rh+H_2O$ | $E_0=0{,}796-0{,}0591\,pH$ |
| 7 | $2RhO+2H^++2e\rightleftarrows Rh_2O+H_2O$ | $E_0=0{,}882-0{,}0591\,pH$ |
| 8 | $Rh_2O_3+4H^++4e\rightleftarrows Rh_2O+2H_2O$ | $E_0=0{,}877-0{,}0591\,pH$ |
| 9 | $Rh_2O_3+2H^++2e\rightleftarrows 2RhO+H_2O$ | $E_0=0{,}871-0{,}0591\,pH$ |
| 10 | $2RhO_2+2H^++2e\rightleftarrows Rh_2O_3+H_2O$ | $E_0=1{,}730-0{,}0591\,pH$ |
| 11 | $Rh_2O+2H^+\rightleftarrows 2Rh^++H_2O$ | $\lg[Rh^+]=3{,}31-pH$ |
| 12 | $Rh_2O_3+6H^+\rightleftarrows 2Rh^{3+}+3H_2O$ | $\lg[Rh^{3+}]=2{,}56-3\,pH$ |
| 13 | $Rh^++e\rightleftarrows Rh$ | $E_0=0{,}600+0{,}0591\lg[Rh^+]$ |
| 14 | $Rh^++2e\rightleftarrows Rh$ | $E_0=0{,}600+0{,}0295\lg[Rh^{2+}]$ |
| 15 | $Rh^{3+}+3e\rightleftarrows Rh$ | $E_0=0{,}799+0{,}0197\lg[Rh^{3+}]$ |
| 16 | $2Rh^{2+}+H_2O+2e\rightleftarrows Rh_2O+2H^+$ | $E_0=0{,}396+0{,}0591\,pH+0{,}0591\lg[Rh^{2+}]$ |
| 17 | $2Rh^{3+}+H_2O+4e\rightleftarrows Rh_2O+2H^+$ | $E_0=0{,}801+0{,}0295\,pH+0{,}0295\lg[Rh^{3+}]$ |
| 18 | $Rh_2O_3+6H^++4e\rightleftarrows 2Rh^++3H_2O$ | $E_0=0{,}975-0{,}0886\,pH+0{,}0295\lg[Rh^+]$ |
| 19 | $Rh_2O_3+6H^++2e\rightleftarrows 2Rh^{2+}+3H_2O$ | $E_0=1{,}349-0{,}1773\,pH-0{,}0591\lg[Rh^{2+}]$ |
| 20 | $RhO_2+4H^++e\rightleftarrows Rh^{3+}+2H_2O$ | $E_0=1{,}881-0{,}2364\,pH-0{,}0591\lg[Rh^{3+}]$ |
| 21 | $2RhO_4^{2-}+10H^++6e\rightleftarrows Rh_2O_3+5H_2O$ | $E_0=2{,}211-0{,}0985\,pH+0{,}0197\lg\left[RhO_4^{2-}\right]$ |
| 22 | $RhO_4^{2-}+4H^++2e\rightleftarrows RhO_2+2H_2O$ | $E_0=2{,}452-0{,}1182\,pH+0{,}0197\lg\left[RhO_4^{2-}\right]$ |

*ТАБЛИЦА 4.56*

## УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ ДИАГРАММ ПУРБЕ ДЛЯ ИРИДИЯ

| Номер линии | Равновесная реакция | Уравнение линии |
|---|---|---|
| 1 | $IrO_4^{2-}+8H^++3e\rightleftarrows Ir^{3+}+4H_2O$ | $E_0=1{,}448-0{,}1576\,pH+0{,}0197\lg\left[IrO_4^{2-}\right]/[Ir^{3+}]$ |
| 2 | $Ir_2O_3+6H^++6e\rightleftarrows 2Ir+3H_2O$ | $E_0=0{,}926-0{,}0591\,pH$ |
| 3 | $IrO_2+4H^++4e\rightleftarrows Ir+2H_2O$ | $E_0=0{,}926-0{,}0591\,pH$ |
| 4 | $2IrO_2+2H^++2e\rightleftarrows Ir_2O_3+H_2O$ | $E_0=0{,}926-0{,}0591\,pH$ |
| 5 | $Ir_2O_3+6H^+\rightleftarrows 2Ir^{3+}+3H_2O$ | $\lg[Ir^{3+}]=-3{,}79-3\,pH$ |
| 6 | $Ir^{3+}+3e\rightleftarrows Ir$ | $E_0=1{,}156+0{,}0197\lg[Ir^{3+}]$ |
| 7 | $IrO_2+4H^++e\rightleftarrows Ir^{3+}+2H_2O$ | $E_0=0{,}233-0{,}2364\,pH-0{,}0591\lg[Ir^{3+}]$ |





| Номер линии | Равновесная реакция | Уравнение линии |
|---|---|---|
| 8 | $2IrO_4^{2-}+10H^++6e\rightleftarrows Ir_2O_3+5H_2O$ | $E_0=1{,}680-0{,}0985\,pH+0{,}0197\lg\left[IrO_4^{2-}\right]$ |
| 9 | $IrO_4^{2-}+4H^++2e\rightleftarrows IrO_2+2H_2O$ | $E_0=2{,}057-0{,}1182\,pH+0{,}0295\lg\left[IrO_4^{2-}\right]$ |

*ТАБЛИЦА 4.57*

## УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ ДИАГРАММ ПУРБЕ ДЛЯ ПАЛЛАДИЯ

| Номер линии | Равновесная реакция | Уравнение линии |
|---|---|---|
| 1 | $2Pd+H^++e\rightleftarrows Pd_2H$ | $E_0=0{,}048-0{,}0591\,pH$ |
| 2 | $PdO+2H^++2e\rightleftarrows Pd+H_2O$ | $E_0=0{,}897-0{,}0591\,pH$ |
| 3 | $PdO_2+2H^++2e\rightleftarrows PdO+H_2O$ | $E_0=1{,}283-0{,}0591\,pH$ |
| 4 | $PdO_3+2H^++2e\rightleftarrows PdO_2+H_2O$ | $E_0=2{,}030-0{,}0591\,pH$ |
| 5 | $PdO+2H^+\rightleftarrows Pd^{2+}+H_2O$ | $\lg[Pd^{2+}]=-2{,}35-2\,pH$ |
| 6 | $Pd^{2+}+2e\rightleftarrows Pd$ | $E_0=0{,}987+0{,}0295\lg[Pd^{2+}]$ |
| 7 | $PdO_2+4H^++2e\rightleftarrows Pd^{2+}+2H_2O$ | $E_0=1{,}194-0{,}1182\,pH-0{,}0295\lg[Pd^{2+}]$ |

*ТАБЛИЦА 4.58*

## УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ ДИАГРАММ ПУРБЕ ДЛЯ ПЛАТИНЫ

| Номер линии | Равновесная реакция | Уравнение линии |
|---|---|---|
| 1 | $PtO+2H^++2e\rightleftarrows Pt+H_2O$ | $E_0=0{,}980-0{,}0691\,pH$ |
| 2 | $PtO_2+2H^++2e\rightleftarrows PtO+H_2O$ | $E_0=1{,}045-0{,}0591\,pH$ |
| 3 | $PtO_3+2H^++2e\rightleftarrows PtO_2+H_2O$ | $E_0=2{,}000-0{,}0591\,pH$ |
| 4 | $PtO+2H^+\rightleftarrows Pt^{2+}+H_2O$ | $\lg[Pt^{2+}]=-7{,}06-2\,pH$ |
| 5 | $Pt^{2+}+2e\rightleftarrows Pt$ | $E_0=1{,}188+0{,}0295\lg[Pt^{2+}]$ |
| 6 | $PtO_2+4H^++2e\rightleftarrows Pt^{2+}+2H_2O$ | $E_0=0{,}837-0{,}1182\,pH-0{,}0295\lg[Pt^{2+}]$ |

*ТАБЛИЦА 4.59*

## СТАНДАРТНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ В СИСТЕМАХ С ОБРАЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСНЫХ И МАЛОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ

| Система | $E_0$, В |
|---|---|
| $Ag_2S+2e\rightleftarrows 2Ag+S^{2-}$ | −0,691 |
| $Ag(CN)_3^{2-}+e\rightleftarrows Ag+3CN^-$ | −0,50 |

| Система | $E_0$, В |
|---|---|
| $Ag(CN)_2^- + e \rightleftharpoons Ag + 2CN^-$ | —0,31 |
| $AgI + e \rightleftharpoons Ag + I^-$ | —0,152 |
| $Ag_2S + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2Ag + H_2S$ | —0,06 |
| $AgCN + e \rightleftharpoons Ag + CN^-$ | —0,017 |
| $AgBr + e \rightleftharpoons Ag + Br^-$ | 0,071 |
| $AgBr_4^{3-} + e \rightleftharpoons Ag + 4Br^-$ | 0,274 |
| $AgSCN + e \rightleftharpoons Ag + SCN^-$ | 0,089 |
| $Ag(SCN)_4^{3-} + e \rightleftharpoons Ag + 4SCN^-$ | 0,214 |
| $Ag_4[Fe(CN)_6] + 4e \rightleftharpoons 4Ag + [Fe(CN)_6]^{4-}$ | 0,148 |
| $AgCl + e \rightleftharpoons Ag + Cl^-$ | 0,222 |
| $Ag_3PO_4 + 3e \rightleftharpoons 3Ag + PO_4^{3-}$ | 0,340 |
| $Ag_2CrO_4 + 2e \rightleftharpoons 2Ag + CrO_4^{2-}$ | 0,464 |
| $Ag_2C_2O_4 + 2e \rightleftharpoons 2Ag + C_2O_4^{2-}$ | 0,465 |
| $Ag_2SO_4 + 2e \rightleftharpoons 2Ag + SO_4^{2-}$ | 0,654 |
| $AuCl_2^- + e \rightleftharpoons Au + 2Cl^-$ | 1,154 |
| $AuBr_2^- + e \rightleftharpoons Au + 2Br^-$ | 0,960 |
| $AuI_2^- + e \rightleftharpoons Au + 2I$ | 0,578 |
| $Au(SCN)_2^- \rightleftharpoons Au + 2SCN^-$ | 0,662 |
| $Au(CN)_2^- + e \rightleftharpoons Au + 2CN^-$ | —0,611 |
| $AuCl_4^- + 3e \rightleftharpoons Au + 4Cl^-$ | 1,002 |
| $AuBr_4^- + 3e \rightleftharpoons Au + 4Br^-$ | 0,854 |
| $AuI_4^- + 3e \rightleftharpoons Au + 4I^-$ | 0,56 |
| $Au(SCN)_4^- + 3e \rightleftharpoons Au + 4SCN^-$ | 0,636 |
| $PtCl_4^{2-} + 2e \rightleftharpoons Pt + 4Cl^-$ | 0,579 |
| $PtI_4^{2-} + 2e \rightleftharpoons Pt + 4I^-$ | —0,16 |
| $PtCl_6^{2-} + 4e \rightleftharpoons Pt + 6Cl^-$ | 0,557 |
| $IrCl_6^{2-} + 4e \rightleftharpoons Ir + 6Cl^-$ | 0,86 |
| $IrCl_6^{3-} + 3e \rightleftharpoons Ir + 6Cl^-$ | 0,86 |
| $PdCl_4^{2-} + 2e \rightleftharpoons Pd + 4Cl^-$ | 0,62 |
| $PdBr_4^{2-} + 2e \rightleftharpoons Pd + 4Br^-$ | 0,49 |
| $PdI_4^{2-} + 2e \rightleftharpoons Pd + 4I^-$ | 0,18 |
| $RuCl_6 + 3e \rightleftharpoons Ru + 3Cl^-$ | 0,68 |
| $RuCl_5^{2-} + 3e \rightleftharpoons Ru + 5Cl^-$ | 0,60 |



*ТАБЛИЦА 4.60*

## ПОТЕНЦИАЛЫ В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ ОТНОСИТЕЛЬНО ХЛОРНОГО ЭЛЕКТРОДА

| Система | Расплав | $T$, К | $E$, В |
|---|---|---|---|
| $Pt/Pt^{2+}$ | NaCl—KCl (1 : 1) | 1000 | —0,167 |
| $Pt/Pt^{2+}$ | LiCl—KCl (эвт.) | 723 | —0,216 |
| $Pd/Pd^{2+}$ | NaCl—KCl (1:1) | 1000 | —0,374 |
| $Pd/Pd^{2+}$ | LiCl—KCl (эвт.) | 723 | —0,214 |
| $Rh/Rh^{3+}$ | LiCl—KCl (эвт.) | 723 | —0,398 |
| $Ag/Ag^+$ | LiCl—KCl (эвт.) | 723 | —0,853 |
| $Ag/Ag^+$ | NaCl—KCl (1 : 1) | 723 | —0,905 |
| $Ag/Ag^+$ | NaCl—KCl (1 : 1) | 973 | —0,845 |
| $Au/Au^+$ | LiCl—KCl (эвт.) | 723 | +0,095 |
| $Au/Au^+$ | NaCl—KCl (1 : 1) | 1000 | +0,192 |
| $Au/Au^+$ | $AuCl_3$—NaCl—KCl (эвт.) | 408 | —0,018 |

*ТАБЛИЦА 4.61*

## ПОТЕНЦИАЛЫ НУЛЕВЫХ ЗАРЯДОВ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ [289, 290]

| Раствор | $E_{н.з}$, В (н. в. э.) |
|---|---|
| *Серебро* | |
| 0,001 н. $Na_2SO_4$ | —0,70 |
| 0,1 н. $KNO_3$ | —0,05 |
| *Золото* | |
| 0,002 н. NaF | 0,18 |
| *Платина* | |
| 0,3 н. HF+0,12 н. KF | 0,185 |
| 1 н. $Na_2SO_4$+0,01 н. $H_2SO_4$ | 0,16 |
| 1 н. KCl+0,01 н. HCl | 0,05 |
| 1 н. KBr+0,01 н. HBr | —0,03 |
| 1 н. KBr+0,01 н. KOH | —0,39 |
| *Палладий* | |
| 0,1 н. $Na_2SO_4$+0,002 н. $H_2SO_4$ | 0,10 |
| *Родий* | |
| 0,3 н. HF+0,12 н. KF | —0,005 |
| 1 н. $Na_2SO_4$+0,01 н. $H_2SO_4$ | —0,04 |
| 1 н. KCl+0,01 н. HCl | —0,12 |

*Продолжение табл. 4.61*

| Раствор | $E_{н.з}$, В (н. в. э.) |
|---|---|
| *Иридий* | |
| 0,3 н. $HF$+0,12 н. $KF$ | —0,01 |
| 1 н. $Na_2SO_4$+0,01 н. $H_2SO_4$ | —0,06 |
| 1 н. $KCl$+0,01 н. $HCl$ | —0,13 |
| *Рутений* | |
| 1 н. $KCl$+0,01 н. $HCl$ | 0,50 |

ТАБЛИЦА 4.62

## ПОТЕНЦИАЛЫ НУЛЕВЫХ ПОЛНЫХ ЗАРЯДОВ (п. н. п. з.) МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ [289, 290]

| Раствор | $E_{н.п.з.}$, В (н. в. э.) |
|---|---|
| *Платина* | |
| 0,3 н. $HF$+0,12 н. $KF$ | 0,235 |
| 1 н. $Na_2SO_4$+0,01 н. $H_2SO_4$ | 0,20 |
| 1 н. $KCl$+0,01 н. $HCl$ | 0,14 |
| 1 н. $KBr$+0,01 н. $HBr$ | 0,06 |
| 1 н. $Na_2SO_4$+0,01 н. $NaOH$ | —0,25 |
| 1 н. $KCl$+0,01 н. $KOH$ | -0,30 |
| 1 н. $KBr$+0,01 н. $KOH$ | —0,33 |
| *Палладий* | |
| 0,1 н. $Na_2SO_4$+0,002 н. $H_2SO_4$ | 0,26 |
| *Родий* | |
| 0,3 н. $HF$+0,12 н. $KF$ | 0,085 |
| 1 н. $Na_2SO_4$+0,01 н. $H_2SO_4$ | 0,05 |
| 1 н. $KCl$+0,01 н. $HCl$ | 0,02 |
| 1 н. $Na_2SO_4$+0,01 н. $NaOH$ | —0,40 |
| *Иридий* | |
| 1 н. $Na_2SO_4$+0,01 н. $H_2SO_4$ | 0,10 |
| 1 н. $KCl$+0,01 н. $HCl$ | 0,06 |
| 1 н. $KBr$+0,01 н. $HBr$ | —0,03 |



ТАБЛИЦА 4.63

## ТОКИ ОБМЕНА ВОДОРОДНОЙ РЕАКЦИИ НА БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛАХ [292, 293]

| Металл | Раствор | $\lg i_0$, А/м² | Металл | Раствор | $\lg i_0$, А/м² |
|---|---|---|---|---|---|
| Ag | 1,0 M $H_2SO_4$ | —3,9 | Pd | 1,0 M $H_2SO_4$ | 0,8 |
| Ag | 0,1 M $H_2SO_4$ | —3,9 | Pd | 0,1 M $HCl$ | 1,2 |
| Au | 0,5 M $H_2SO_4$ | —1,9 | Pt | 0,1 M $H_2SO_4$ | 1,0 |
| Au | 0,1 M $HCl$ | —2,3 | Pt | 0,5 M $H_2SO_4$ | 1,0 |
| Ir | 0,5 M $H_2SO_4$ | 0,6 | Pt | 1,0 M $H_2SO_4$ | 0,9 |
| Os | 1,0 M $HCl$ | —0,1 | Rh | 0,5 M $H_2SO_4$ | 0,5 |
| Pd | 0,5 M $H_2SO_4$ | ·0,9 | Ru | 1,0 M $HCl$ | —0,2 |

в качестве примера приведена диаграмма Пурбе для серебра. Номера линий на диаграмме соответствуют номерам уравнений в таблицах. Линии, соответствующие уравнениям с логарифмическими членами, проведены для значений активности, равных единице.

В табл. 4.59 приведены данные о стандартных потенциалах благородных металлов в системах, где возможно образование комплексных или малорастворимых соединений, а в табл. 4.60 — данные о стандартных потенциалах в хлоридных расплавах [286].

Величина потенциала нулевого заряда играет существенную роль при описании строения двойного электрического слоя и во многом определяет электрохимические и адсорбционные свойства металлов [287]. В табл. 4.61 приведены данные о потенциалах нулевого заряда серебра и золота и потенциалах нулевого свободного заряда металлов группы платины. В табл. 4.62 приведены данные о потенциалах нулевого полного заряда (п. н. п. з.) металлов группы платины. О различии между этими величинами см. работу [288].

Литературные данные о кинетике электрохимических реакций весьма противоречивы, так как скорость большинства процессов сильно за-

ТАБЛИЦА 4.64

## ТОК ОБМЕНА КИСЛОРОДНОЙ РЕАКЦИИ НА БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛАХ [294]

| Металл | pH раствор | $\lg i_0$, А/м² | | Металл | pH раствор | $\lg i_0$, А/м² | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | по ионизации | по выделению | | | по ионизации | по выделению |
| Ag | 13 | —4,8 | — | Pd | 14 | — | —6,5 |
| Au | 0 | — | —17,8 | Pt | 0 | — | —5,6 |
| Au | 1 | —6,8 | — | Pt | 1 | —5,5 | — |
| Au | 14 | — | —19,4 | Pt | 13 | —7,0 | — |
| Ir | 0 | —7,0 | —7,0 | Pt | 14 | — | —7,0 |
| Ir | 14 | — | —7,0 | Rh | 0 | —7,0 | —6,5 |
| Pd | 0 | — | —6,4 | Rh | 13 | —7,9 | — |
| Pd | 1 | —6,5 | — | Rh | 14 | — | —7,2 |
| Pd | 13 | —6,9 | — | | | | |

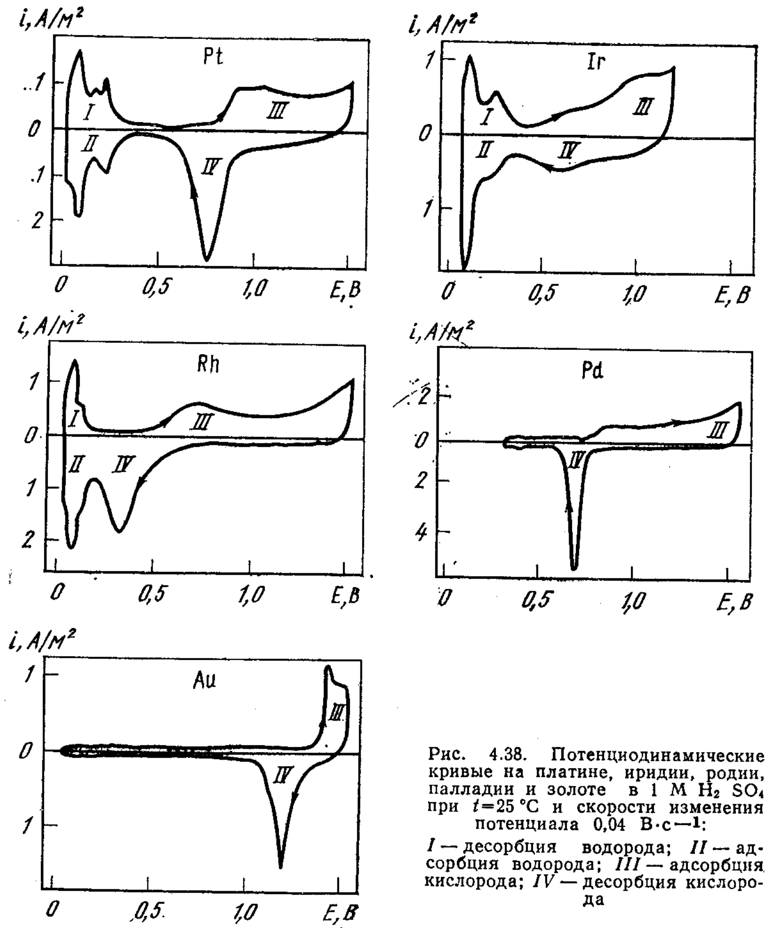



Рис. 4.38. Потенциодинамические кривые на платине, иридии, родии, палладии и золоте в 1 М $H_2SO_4$ при $t$=25 °С и скорости изменения потенциала 0,04 В·с—1:

*I* — десорбция водорода; *II* — адсорбция водорода; *III* — адсорбция кислорода; *IV* — десорбция кислорода

висит от разнообразных, часто не контролируемых, условий эксперимента [291]. В табл. 4.63 и 4.64 приводятся наиболее надежные усредненные данные для простых процессов — выделения и ионизации водорода и кислорода.

Данные тока обмена редокс-реакции $Fe^{3+}+\bar{e}\rightleftarrows Fe^{2+}$ в 1 М растворе $H_2SO_4$ приведены ниже [295, 296]:

| Металл | Au | Ir | Pd | Pt | Rh | Ru |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Логарифм плотности тока обмена, А/м² | 0,9 | 1,7 | 2,1 | 1,9 | 1,7 | 1,0 |

Значения токов обмена для кислородной реакции получены экстраполяцией тафелевских участков поляризационных кривых (в области малых плотностей тока) на значение равновесного потенциала. Значения токов обмена редокс-реакции получены по наклону линейного (начального) участка поляризационных кривых.



Благородные металлы обладают способностью адсорбировать водород и кислород. Адсорбция водорода и кислорода из водных растворов протекает в определенных областях потенциалов, определяющих энергию адсорбции. Процессы электрохимической адсорбции и десорбции сопровождаются протеканием тока, поэтому для исследования таких процессов используют потенциодинамический метод — измерение тока при изменении потенциала. На рис. 4.38 [297] приведены потенциодинамические кривые благородных металлов. На палладии при потенциалах отрицательнее 0,3 В происходит абсорбция водорода, поэтому кривая ограничена. На золоте заметная адсорбция водорода отсутствует. На рутении и осмии процессы адсорбции водорода и кислорода сильно замедлены и осложнены абсорбцией.

# 5 ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ЭЛЕМЕНТАМИ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

## 5.1. Двойные диаграммы состояния золота

*Взаимодействие золота с элементами I группы*

*Au—Li* (рис. 5.1). Максимальная растворимость Li в Au в твердом состоянии 40 % (ат.) при 631 °С, Au в Li — 0,7 % (ат.) при 151 °С. В системе образуются соединения $Au_5Li_4$ с г. ц. к. решеткой ($a$=0,81, $c$=0,70 нм); AuLi, $AuLi_2$, $AuLi_3$ (г. ц. к. решетка типа $AlCu_3$); $Au_4Li_{15}$ (о. ц. к. решетка, $a$=1,0833 нм).

*Au—Na, K, Rb, Cs, Fr.* Данных о взаимодействии Au с Fr нет [3]. Растворимость элементов в золоте в твердом состоянии ничтожна [298]. Диаграммы состояния типа Au—Na (рис. 5.2). Кристаллизуются с образованием соединений $Au_2Na$ (тип $Cu_2Mg$), AuNa, $AuNa_2$ (тип $CuAl_2$), $Au_5K$ (тип $Cu_5Ca$), $Au_2K$, AuK, $AuK_2$, $Au_5Rb$ (тип $Cu_5Ca$), $Au_2Rb$ (тип CsCl), AuRb.

*Au—Ag* (рис. 5.3). Образуют непрерывный ряд твердых растворов. Механические и электрические свойства сплавов приведены на рис. 5.4, 5.5 [299, 300].

*Au—Cu* (рис. 5.6). Au с Cu образует непрерывный ряд твердых растворов с образованием при медленном охлаждении соединений $Au_3Cu$, AuCu и $AuCu_3$ с упорядоченной структурой. Упорядочение сопровождается резким изменением электросопротивления сплавов (рис. 5.7). Температура превращения сплава $Au_3Cu$ составляет 199—231 °С при 75 и 68 % Au соответственно. В сплаве 50 % (ат.) Au—Cu при медленном охлаждении из неупорядоченного твердого раствора образуется AuCu с орторомбической решеткой, существующая при 410—380 °С. Ниже 380 °С образуется AuCu с тетрагональной решеткой и $c/a$=0,92 [301] (см. рис. 5.6). Механические свойства сплава AuCu сильно зависят от степени отклонения от стехиометрического состава и режима упорядочения.

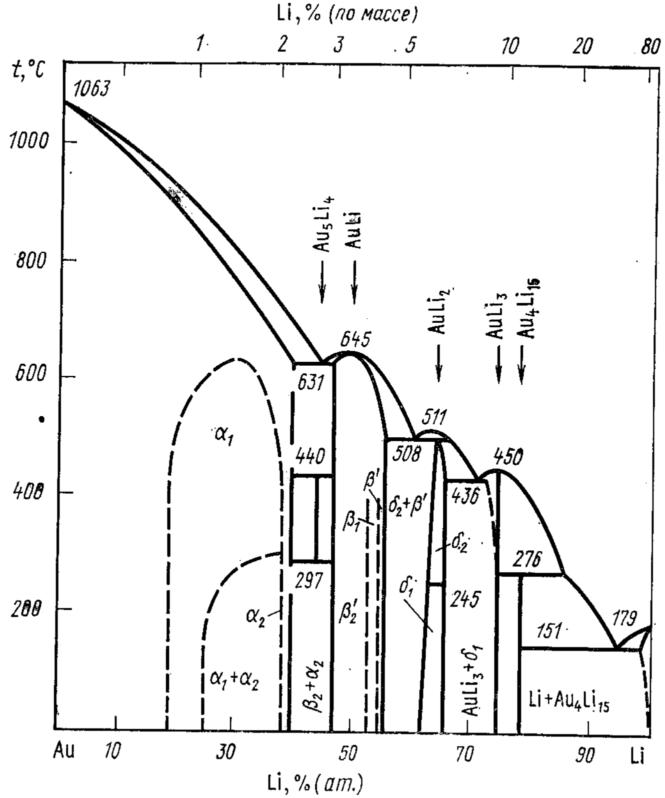



Рис. 5.1. Диаграмма состояния сплавов системы Au—Li

Упорядочение сплава $AuCu_3$ при 390 °C происходит с изменениями параметров г. ц. к. решетки без изменения ее типа. При упорядочении возрастает $\sigma_в$ сплава и уменьшается коэффициент отражения при $\lambda = 150 \div 300$ нм [302].

*Взаимодействие золота с элементами II группы*

*Au—Be* (рис. 5.8). Растворимость Be в Au в твердом состоянии менее 0,2 % (ат.). В системе определены шесть интерметаллических соединений: $Au_3Be$ с тетрагональной решеткой ($a=0{,}6445$, $c=0{,}5561$ нм), $Au_2Be$ и AuBe, образующиеся при распаде $Au_4Be_3$ при 555 °C, $AuBe_4$ и $AuBe_5$ (типа $MgCu_2$). AuBe существует в двух модификациях $\alpha$ и $\beta$.

*Au—Mg* (рис. 5.9). Максимальная растворимость Mg в Au в твердом состоянии 25 % (ат.) при 827 °C. Соединение $Au_{78}Mg_{22}$ изоморфно с $ZrAl_3$. $Au_3Mg$ соединение со сверхструктурой типа $TiNi_3$. $AuMg_3$ имеет гексагональную решетку ($a=0{,}464$, $c=0{,}846$ нм, $c/a=1{,}82$). AuMg относится к структурному типу CsCl с $a=0{,}3266$ нм.

*Au—Ca, Sr, Ba* (рис. 5.10). Диаграммы Au с Ca и Sr подобны. В системе Au—Ca образуется пять соединений постоянного состава: $Au_4Ca$, $Au_3Ca$, $Au_2Ca$, $Au_3Ca_4$, $AuCa_2$. В системе Au—Sr идентифицированы кон-



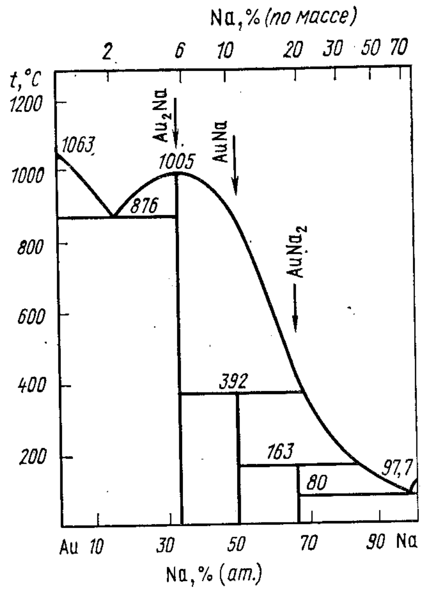



Рис. 5.2. Диаграмма состояния сплавов системы Au—Na

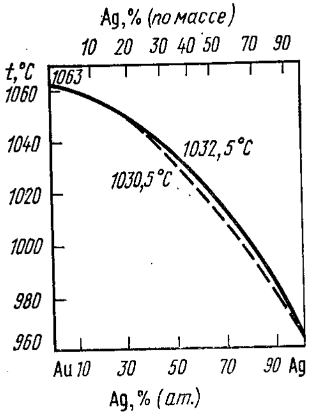



Рис. 5.3. Диаграмма состояния сплавов системы Au—Ag

груэнтно плавящиеся соединения $Au_5Sr$ (1040 °C), $Au_2Sr$ (1095 °C) и $\alpha$-фаза (976 °C).

$Au_5Sr$ [Au 83,6 % (ат.)] имеет гексагональную решетку типа $Cu_5Ca$. В системе Au—Ba кристаллизуются соединения $Au_5Ba$ типа $CaCu_5$ (87,77 % Au), $Au_3Ba$ (74,17 % Au) и $Au_3Ba_2$ (68,29 % Au). Все три элемента имеют ничтожную растворимость в Au в твердом состоянии [298].

*Au—Cd* (рис. 5.11). Максимальная растворимость Cd в Au в твердом состоянии 34,5 % (ат.) при 627 °C, Au в Cd 3,5 % (ат.) при 309 °C. Упорядоченная $\alpha$-фаза [75,4 % (ат.) Au] имеет структуру типа $Au_3Mg$ с $a=0{,}4116$ и $c=0{,}4137$ нм. Фаза $\alpha_2$ имеет гексагональную решетку с $a=0{,}29137$ и $c=0{,}77978$ нм, $c/a=1{,}6756$.

В сплавах, содержащих 46,5—51 % (ат.) Cd, при низких температурах образуются фазы со структурой мартенсита: $\beta'$, $\beta''$, $\gamma_2$, $\xi_2'$. Влияние легирующих элементов на температуру мартенситного превращения сплавов Au—Cd различно. La, Ba, Hg, Cu, Mg, Zr, Ba, Sn снижают $M_н$ сплава с 47,5 % (ат.) Cd; $M_н$ сплава с 50 % (ат.) Cd повышается при легировании In и Hg [303]. В монокристаллах с 47,5—50 % (ат.) Cd наблюдается эффект памяти формы [304].

*Au—Zn* (рис. 5.12). Максимальная растворимость Zn в Au 31 % (ат.) при 404—642 °C, Au в Zn 4,5 % (ат.). Соединение $Au_4Zn$ имеет ромбическую решетку с $a=0{,}4026$, $b=0{,}4034$, $c=0{,}4062$ нм. $Au_3Zn$ выше 420 °C имеет г. ц. к. решетку, при упорядочении образуется структура типа $AuCu_3$, ниже 270 °C происходит дальнейшее упорядочение с образованием сложной сверхструктуры. Соединение AuZn вплоть до температуры плавления представляет собой упорядоченную сверхструктуру типа CsCl. Мартенситные превращения происходят в сплавах с 50 (ат.) Zn и более [303]

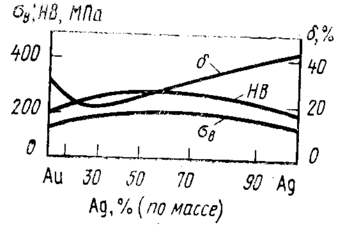



Рис. 5.4. Механические свойства сплавов Au—Ag

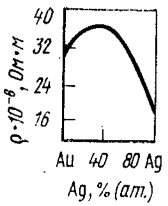



Рис. 5.5. Удельное электрическое сопротивление сплавов Au—Ag

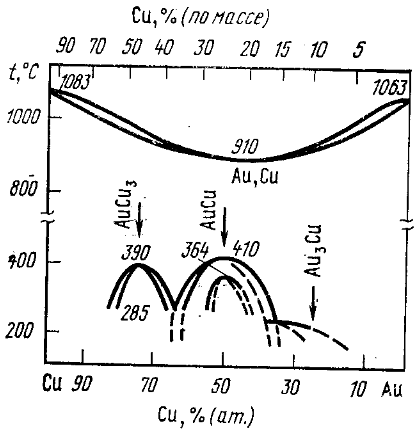



Рис. 5.6. Диаграмма состояния сплавов системы Au—Cu

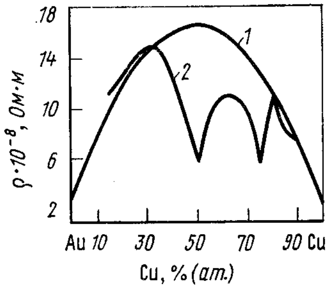



Рис. 5.7. Электросопротивление сплавов Au—Cu: *1* — после закалки; *2* — после охлаждения на воздухе

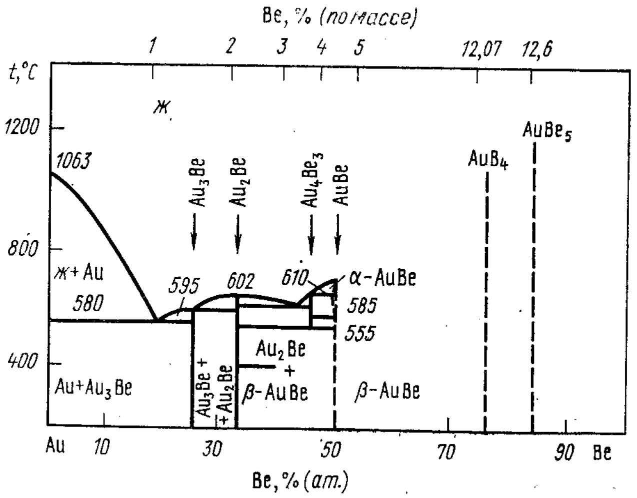



Рис. 5.8. Диаграмма состояния сплавов системы Au—Be



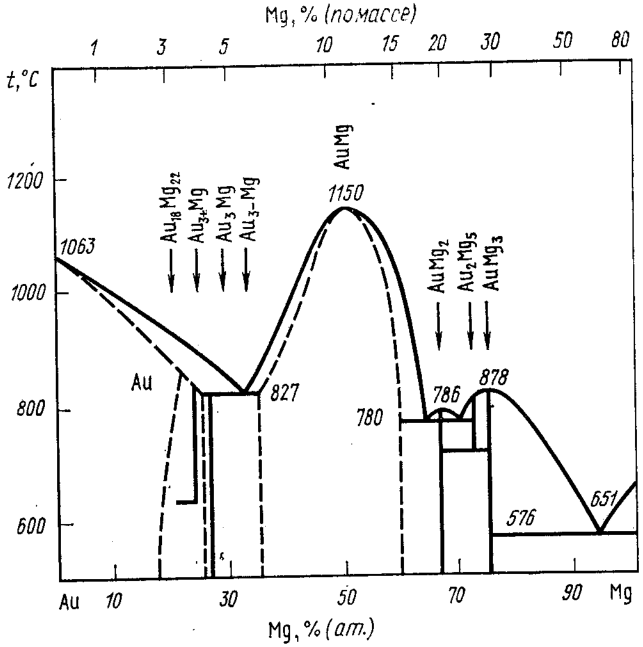



Рис. 5.9. Диаграмма состояния сплавов системы Au—Mg

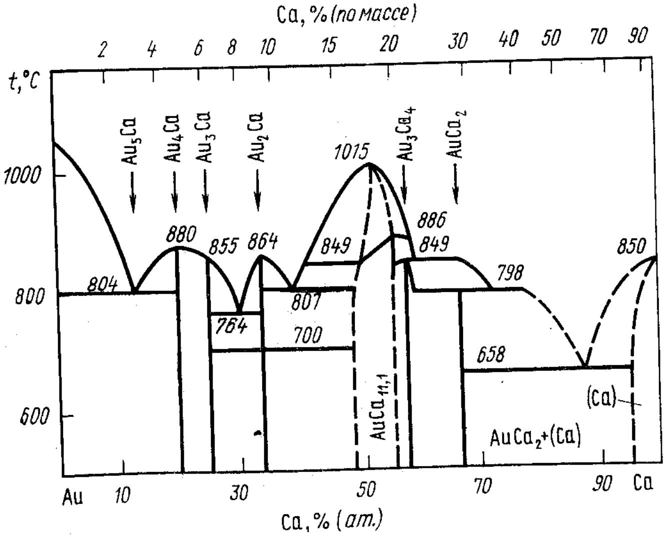



Рис. 5.10. Диаграмма состояния сплавов системы Au—Ca

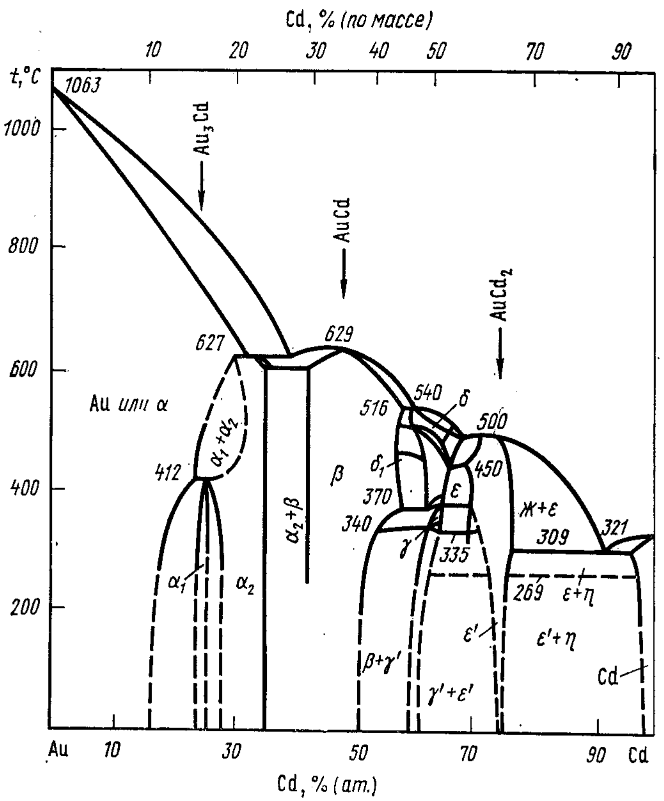



Рис. 5.11. Диаграмма состояния сплавов системы Au—Cd

и в тройных сплавах Au—Cu—Zn и сопровождаются эффектом памяти формы. Мартенситное превращение фиксируется по изменению электросопротивления сплава (рис. 5.13). Известны пластичные сплавы 61,1 Au—12,9 Cu—25,5 Zn, 46 Au—22 Cu—31 Zn, перспективные для использования в термочувствительных переключателях, зажимах драгоценных камней, в оправах [3, 305].

*Au—Hg.* Максимальная растворимость Hg в твердом Au 19,8 % (ат.) при 419 °C, 16,7 % (ат.) при 20 °C. В системе образуются два соединения $Au_2Hg$ и $Au_3Hg$ [307].

*Взаимодействие золота с элементами III группы*

*Au—B.* Растворимость B в твердом Au ничтожна. Идентифицировано соединение $AuB_2$ со структурой типа $AlB_2$.

*Au—Al* (рис. 5.14). В твердом Au при 530 °C растворяется 15,5 % (ат.) Al. При понижении температуры растворимость резко уменьшается. $Au_4Al$ образуется при 520 °C и имеет решетку типа *A*2. Ниже 400 °C оно претерпевает полиморфное превращение и образуется соединение со структурой, близкой к β-Mn. $Au_5Al_2$ образуется при 575 °C и имеет структуру типа γ-латуни. AuAl со структурой ZnS образуется при



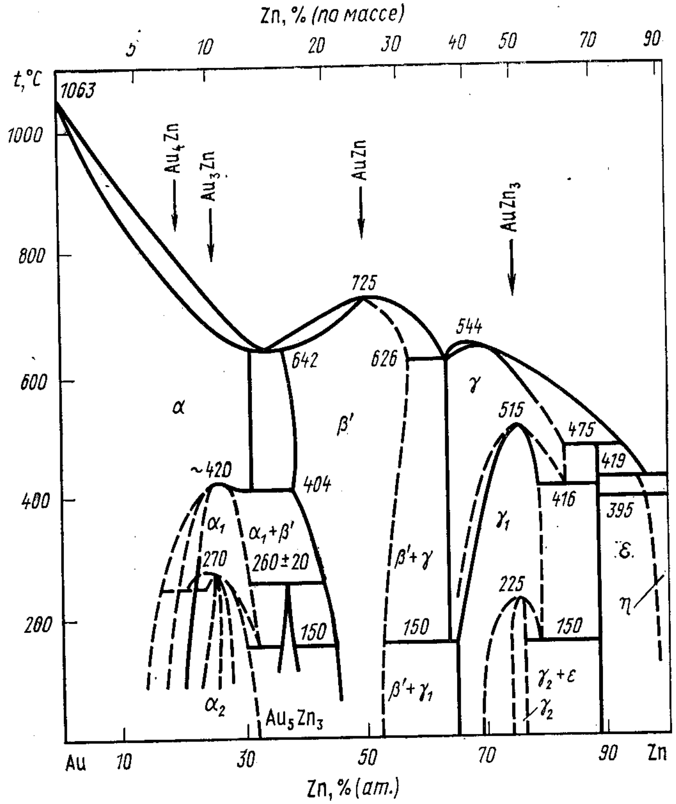



Рис. 5.12. Диаграмма состояния сплавов системы Au—Zn

625 °C. $AuAl_2$ образуется при 1060 °C, имеет узкий интервал гомогенности [32,92—33,92 % (ат.) Au], при 300—400 °C имеет структуру типа $CaF_2$ и яркий пурпурно-красный цвет.

*Au—Ga.* Диаграмма подобна Au—Al, аналогично соединениям этой системы в системе Au—Ga с увеличением содержания Ga увеличивается температура плавления соединений $Au_3Ga$, $Au_7Ga_3$, AuGa, $AuGa_2$. Максимальное $\beta = 29{,}5 \cdot 10^8$ Ом·м у сплава с 31 % (ат.) Ga. Максимальная твердость HV=2800 МПа у сплава с 20 % (ат.) Ga.

*Au—In.* Максимальная растворимость In в Au в твердом состоянии 13,0 % (ат.) при 700 °C. $AuIn_2$ плавится конгруэнтно при 540 °C и имеет редкий для сплавов золота синий цвет. Соединение InAu, образующееся в результате эвтектоидного распада, плавится при 511 °C. При 270 °C образуется $Au_3In_2$, имеющее триклинную решетку [308].

*Au—Tl.* Максимальная растворимость 0,9 % (ат.) Tl при 800 °C.

*Au—Sc.* Максимальная растворимость Sc в твердом Au 6,3 % (ат.) при 780 °C. В системе образуются три интерметаллида $Au_4Sc$ (типа $MoNi_4$), $Au_2Sc$ (типа $MoSc_2$) и AuSc (типа CsCl) [3].

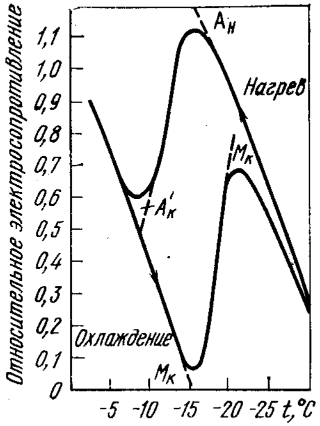



Рис. 5.13. Характеристика сплава Au—Cu—Zn при обратимом мартенситном превращении

*Au—Y*. Растворимость Y в твердом Au 2 % (ат.). Структура AuY неизвестна. Структура $Au_2Y$ типа $MoSi_2$ с $a=0{,}366$, $c=0{,}90$ нм, $c/a=2{,}45$ [309].

*Au—РЗМ*. Соединение Au—РЗМ существуют в семи стехиометрических составах и имеют 12 структурных типов (рис. 5.15). Соединения $Au_3$РЗМ и $Au_4$РЗМ образуются начиная с Sm и Dy и отсутствуют в сплавах с более легкими лантанидами [3, 310, 311]. Наоборот соединения $Au_{36}$РЗМ и $Au_6$РЗМ не образуют при сплавлении Au с тяжелыми РЗМ начиная с Er. Наиболее тугоплавким является соединение AuРЗМ [50 % (ат.) Au], температура плавления которого увеличивается в ряду La→→Lu с 1325 до 1780 °С (исключение составляет AuYb—1292 °С). Растворимость РЗМ в твердом Au увеличивается с увеличением атомной массы РЗМ.

| РЗМ | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Gd |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Растворимость, % (ат.) | <0,2 | <0,2 | 0,55 | <0,2 | <0,3 | 0,6 |

*Продолжение*

| РЗМ | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Растворимость, % (ат.) | 1,0 | 2,1 | 3,6 | 5,3 | 6,0 | 5,0 | 6,5 |

*Au—Th, U, Pu*. Построены диаграммы и изучен характер взаимодействия Au с этими элементами. Данные о взаимодействии с другими актинидами отсутствуют. Растворимость Th и Pu в твердом Au незначительна, U в Au 0,6 % (ат.) при 885 °С. В системе Au—Th образуются соединения $AuTh_2$, $Au_5Th_3$ и $Au_3Th$, два последних находятся между собой в эвтектическом равновесии. В системе Au—U образуется $Au_3U_2$ по перитектической реакции при 1216 °С, $Au_3U$ кристаллизуется из расплава при 1450 °С и образует эвтектику с Au при 855 °С. В системе Au—Pu соединения AuPu, $Au_2Pu$, $Au_4Pu$ и $Au_5Pu$ образуются в результате перитектических реакций при соответственно 1140, 1170, 860 и 830 °С. $Au_3Pu$ с гексагональной решеткой плавится с открытым максимумом при 1250 °.

*Взаимодействие золота с элементами IV группы*

*Au—C*. Углерод растворяется в Au при температуре его кипения (~2970 °С), при охлаждении кристаллизуется в форме графита.

*Au—Si, Ge*. Диаграммы простого эвтектического типа. Эвтектическая температура в системе Au—Si 390 °С (6 % Si), в системе Au—Ge 356 °С (12 % Ge). Максимальная растворимость Si в твердом Au ничтожна, Ge — 3,2 % (ат.) при 356 °С.

*Au—Sn*. Максимальная растворимость Sn в твердом Au 6,85 % (ат.) при 498 °С. В системе образуются соединения AuSn, $AuSn_2$ и $AuSn_4$, $Au_{10}Sn$. Соединение $Au_{10}Sn$ типа $TiN_3$ находится в равновесии с твердым раствором на основе Au и ξ-фазой при 250 °С. При температуре ниже 160 °С существует соединение $Au_{83}Sn_{17}$ типа MgCl и электронное соединение ε-$Au_3Sn$. Электронное соединение ξ-$Au_5Sn$ существует ниже 195 °С,



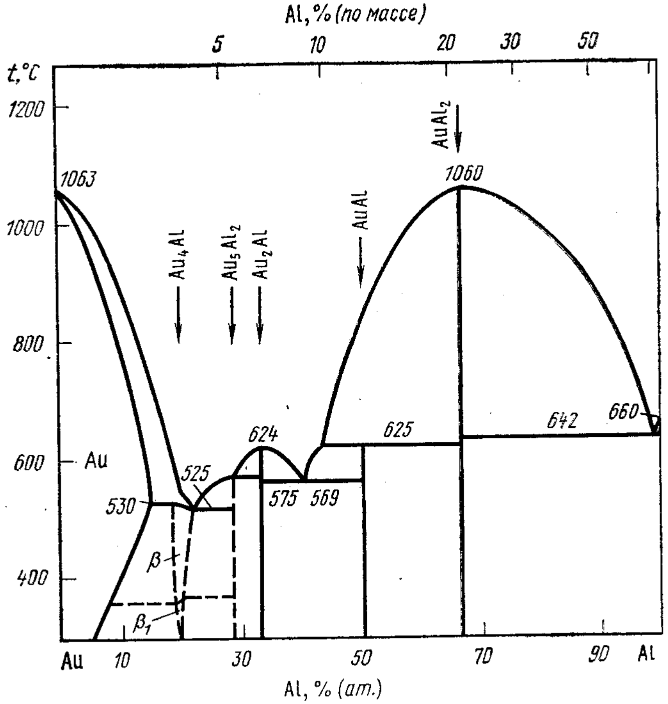



Рис. 5.14. Диаграмма состояния сплавов системы Au—Al

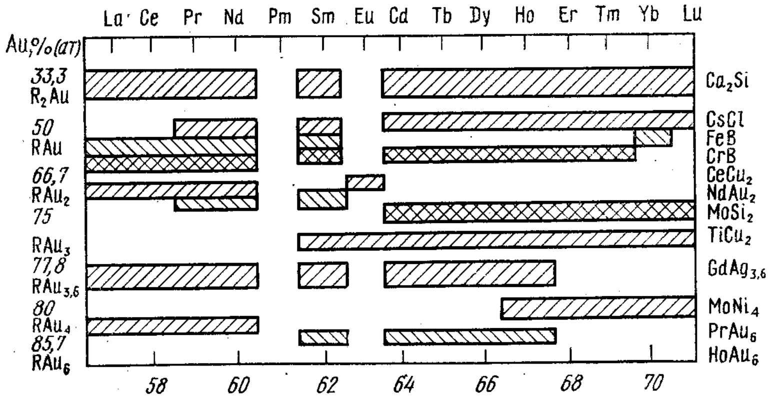



Рис. 5.15. Структурные типы соединений Au с РЗМ

имеет узкую область гомогенности [менее 1 % (ат.)] и представляет собой новый вид упорядоченной сверхструктуры: $a=0{,}51$, $c=1{,}434$ нм [312].

*Au—Pb*. Растворимость Pb в твердом Au 0,1 % (ат.) при 700—950 °C. В системе образуются соединения $Au_2Pb$, $AuPb_2$, $AuPb_3$.

*Au—Ti*. Ti повышает температуру плавления Au и ограниченно растворяется в нем в твердом состоянии. При 1123 °C растворимость Ti составляет 13 % (ат.), при 500 °C — 1,8 % (ат.) [313]. Au понижает температуру $\alpha \rightarrow \beta$-превращения в Ti до 832,5 °C. В системе образуются интерметаллические соединения $Au_4Ti$ (типа $Ni_4Mo$), $Au_2Ti$ с г. п. у. решеткой (плавится с открытым максимумом при 1456 °C).

AuTi плавится с открытым максимумом при 1490 °C, высокотемпературная модификация имеет область гомогенности 38—50 % (ат.) Au при 1310 °C и структуру типа AuCd. Низкотемпературная модификация имеет структуру типа TiCu; $AuTi_3$ с $t_{пл}=1342$ °C имеет структуру типа $\beta$-W с $a=0{,}5096$ нм.

*Au—Zr*. Максимальная растворимость Zr в твердом Au 7,25 % (ат.) при 1065 °C. Соединения: $Au_4Zr$ с ромбической решеткой, $Au_3Zr$ типа $Cu_3Ti$, $Au_2Zr$ с объемноцентрированной тетрагональной решеткой типа $MoSi_2$ и AuZr типа $\beta$-W.

*Au—Hf*. Растворимость Hf в твердом Au ничтожна. Соединения: $Au_5Hf$ [85 % (ат.) Au] типа $Ni_4Mo$; $Au_4Hf$ [80 % (ат.) Au] при 700 °C типа $Au_4Zr$; $Au_3Hf$ [75 % (ат.) Au] типа $Cu_3Ti$; $Au_2Hf$ [~67 % (ат.) Au] типа $MoSi_2$; AuHf типа TiCu; $AuHf_2$ [~33 % (ат.) Au] типа $MoSi_2$.

*Взаимодействие золота с элементами V группы*

*Au—P*. Максимальная растворимость P в Au в точке трехфазного равновесия при 935 °C составляет 13,6 % (ат.) P. В твердом состоянии P не растворяется в Au.

*Au—Sb, Bi* (рис. 5.16). Диаграммы состояния однотипны, но Sb растворяется в Au до 1,12 % (ат.) при 600 °C, а растворимость Bi в Au очень мала. Соединения: $AuSb_2$ и $Au_2Bi$ [66,4 % (ат.) Au], образующиеся при 871 °C по перитектической реакции. Bi в малых количествах снижает пластичность Au. Сплавы Au—Bi обладают сверхпроводимостью при 21 K.

*Au—V* (рис. 5.17). V повышает температуру плавления Au и растворимость его в твердом состоянии составляет 61 % (ат.) при 1385 °. Соединение $Au_4V$ имеет тетрагональную решетку и структуру типа $Ni_4Mo$, $Au_2V$ [65 % (ат.) Au] имеет ромбическую решетку и структуру типа $MoSi_2$. Соединение $AuV_3$ образуется конгруэнтно из твердого раствора на основе V в интервале 19,5 % (900 °C) — 24 % (ат.) Au (1244 °C). Имеет структуру типа $\beta$-W. Температура сверхпроводимости $3{,}5 \pm 0{,}3$ K при степени упорядочения 0,94 [332]. Добавки V резко повышают электросопротивление Au, но понижают его температурный коэффициент сопротивления до отрицательных значений.

*Au—Nb* (рис. 5.18). Растворимость Nb в Au при 500 °C ~5 % (ат.) Nb. Соединение $AuNb_3$ с о. ц. к. решеткой ($a=0{,}521$ нм) образуется при ~1560 °C. $Au_2Nb$ типа $AlB_2$ образуется при 1035 °C. $Au_2Nb_3$ образуется по перитектической реакции между твердым раствором на основе Au и $AuNb_3$. Температура сверхпроводимости $AuNb_3$ стехиометрического состава зависит от степени упорядочения и достигает 11,5 K [315].

*Au—Ta*. Растворимость Ta в Au при 1300 °C 11,3 % (ат.), при 500 °C 8,5 % (ат.). Соединение AuTa типа $Au_2Nb_3$ ($a=0{,}388$, $c=0{,}305$ нм); $AuTa_2$ имеет тетрагональную решетку, $AuTa_3$ типа $\beta$-W ($a=0{,}522$ нм).

*Взаимодействие золота с элементами VI группы*

*Au—O*. Золото инертно по отношению к кислороду. При 500 °C в атмосфере кислорода образуется оксид $Au_2O$.

*Au—S*. Максимальная растворимость S в Au 4,9 % (ат.) во второй точке кипения (1048 °C).

*Au—Se* (рис. 5.19). Растворимость Se в Au очень мала. Сплавы системы Au—Se не удается получить при сплавлении. Соединение AuSe



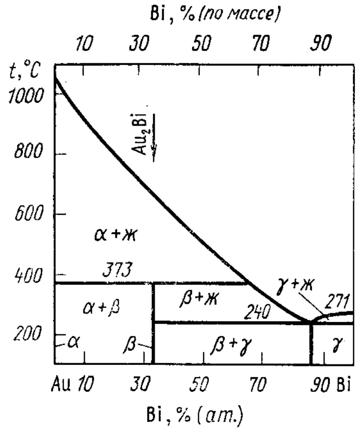



Рис. 5.16. Диаграмма состояния сплавов системы Au—Bi

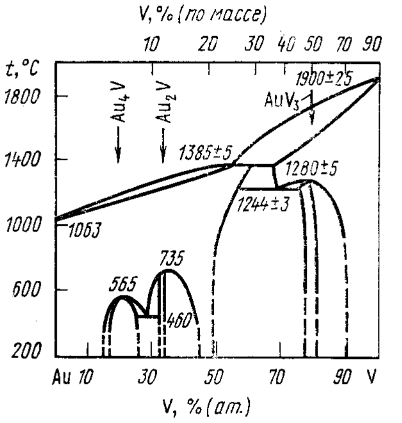



Рис. 5.17. Диаграмма состояния сплавов системы Au—V

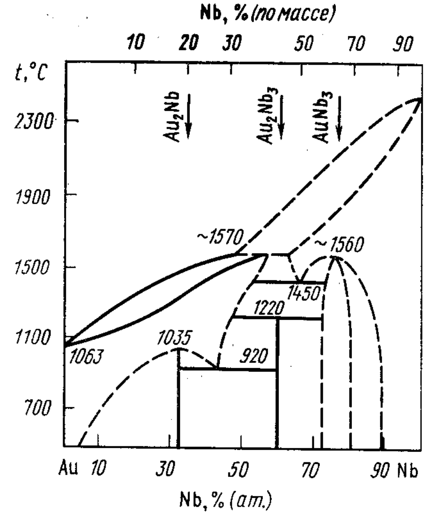



Рис. 5.18. Диаграмма состояния сплавов системы Au—Nb

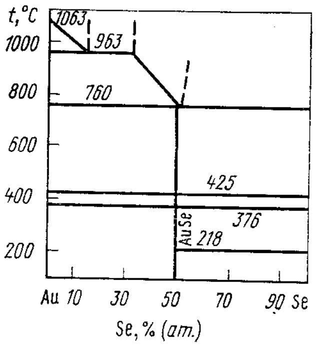



Рис. 5.19. Диаграмма состояния сплавов системы Au—Se

существуют в двух модификациях: $\alpha$-AuSe при 350—425 °C, $\beta$-AuSe при 250—280 °C. Соединение $\alpha$-AuSe стабильно, его проводимость металлического характера.

*Au—Te*. Растворимость Te в твердом Au ничтожна. Соединение $AuTe_2$ имеет кубическую решетку ($a=0{,}2960$ нм).

*Au—Po*. Точных данных о строении диаграммы не имеется.

*Au—Cr*. Максимальная растворимость Cr в Au 49,7 % (ат.) при 1160 °C. Сплав с 25 % Cr имеет упорядоченную структуру типа $MoNi_4$

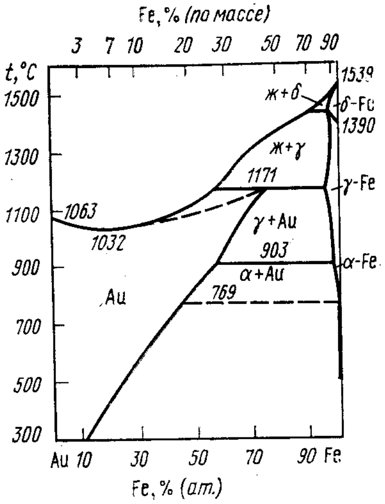



Рис. 5.20. Диаграмма состояния сплавов системы Au—Fe

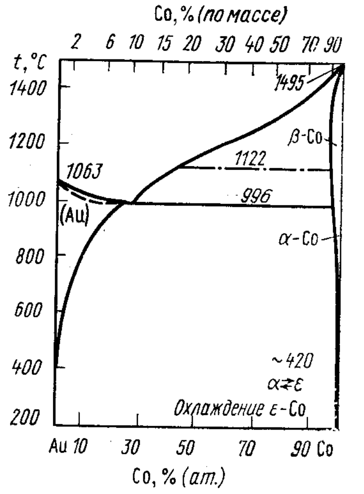



Рис. 5.21. Диаграмма состояния сплавов системы **Au—Co**

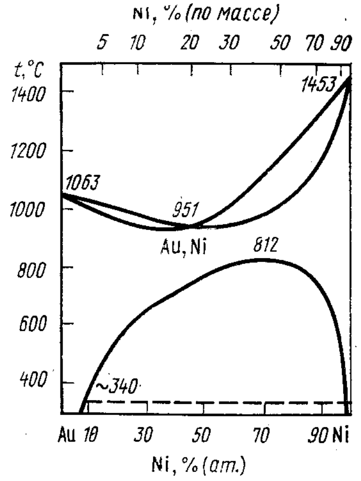



Рис. 5.22. Диаграмма состояния сплавов системы **Au—Ni**

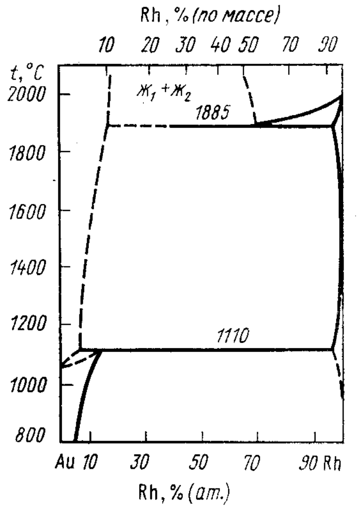



Рис. 5.23. Диаграмма состояния сплавов системы Au—Rh

с $a$=0,4048 нм. Сплавы в неупорядоченном состоянии, содержащие до 30 % (ат.) Cr, антиферромагнитны. Добавка Cr сильно понижает температурный коэффициент сопротивления Au.

*Au—Mo, W*. Растворимость Mo в твердом Au 1,25 % (ат.) при 1054 °С и 0,7 % (ат.) при 200 °С [316]. Сплавы однофазные. Au и W не смешиваются в жидком состоянии и не образуют сплавов.



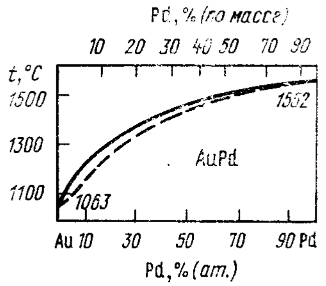



Рис. 5.24. Диаграмма состояния сплавов системы Au—Pd

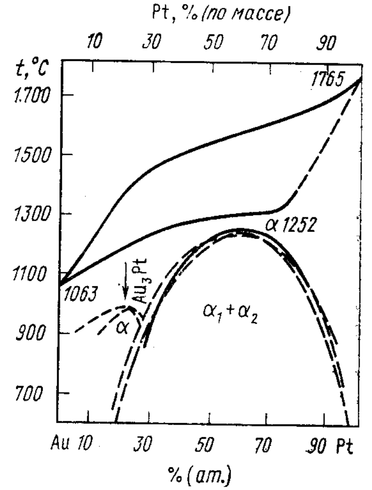



Рис. 5.25. Диаграмма состояния сплавов системы Au—Pt ▶

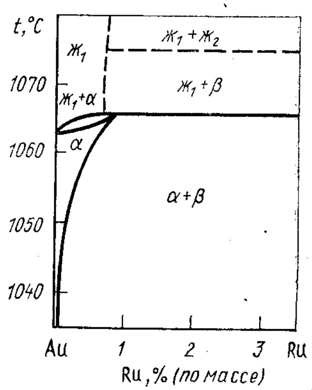



Рис. 5.26. Диаграмма состояния сплавов системы Au—Ru

*Взаимодействие золота с элементами VII группы*

Водород практически не растворяется в Au. Фторид Au получают взаимодействием сухих солей $AuCl_3$ и AgF. С Cl, Br, I золото образует соединения AuCl, $Au_2Cl_6$, AuBr, $AuBr_2$, $AuBr_3$, $AuBr_4$, AuI. Нет данных о взаимодействии Au с Tc. При 1000 °С в Au растворяется ~0,1 % (ат.) Re [317].

*Au—Mn*. Диаграмма состояния характеризуется широкой областью твердого раствора Mn в Au. Растворимость составляет при 960 °С 30,8 % (ат.) Mn, при 360 °С 25 % (ат.) Mn. В системе образуются соединения: $Mn_3Au$, AuMn, $Au_2Mn$, $Au_3Mn$ и $Au_4Mn$.

*Взаимодействие золота с элементами VIII группы*

*Au—Fe* (рис. 5.20). При содержании 20 % (ат.) Fe температура плавления Au снижается до 1032 °С. При 1171 °С в Au растворяется 75 % (ат.) Fe. Добавки Fe резко увеличивают ρ Au. Наибольшее электросопротивление ($95 \cdot 10^{-8}$ Ом·м) у сплава с 23 % (ат.) Fe.

Au—Co (рис. 5.21). Предельная растворимость Co в Au—23,5 % (ат.) при 996 °С; 0,2 % (ат.) Co — при температуре, близкой к комнатной.

Электросопротивление с увеличением содержания Co возрастает, но температурный коэффициент сопротивления сплавов уменьшается и при содержании 6,7 % Co составляет $0{,}053 \cdot 10^{-4}$ 1/град. После старения $\alpha$ этого сплава достигает $0{,}235 \cdot 10^{-4}$ 1/град. Сплавы Au—Co перспективны для создания магнитно-твердых материалов [317, 318].

*Au—Ni* (рис. 5.22). Сплавы системы кристаллизуются с образованием непрерывного ряда однородных твердых растворов. При медленном охлаждении происходит распад твердого раствора, поэтому структура большинства сплавов двухфазная (механическая смесь твердого раствора на основе Au и Ni). При этом значительно повышается твердость и электросопротивление сплавов. При 340 °С происходит магнитное превращение. Ферромагнитные сплавы содержат >5,5 % (ат.) Ni [319].

*Au—Rh* (рис. 5.23). Компоненты имеют ограниченную растворимость в жидком состоянии при температуре выше 1885 °С. Растворимость Rh в Au 1,5 % (ат.).

*Au—Ir, Os.* Os практически не растворяется в Au, Ir ограниченно растворяется в жидком состоянии. В твердом состоянии растворимость Ir<0,1 % (ат.).

*Au—Pd* [320—337]. По данным большого числа авторов, система образует непрерывный ряд твердых растворов как в жидком, так и в твердом состояниях (рис. 5.24). Измерения э. д. с., рентгеновские исследования и исследования удельного электросопротивления обнаружили существование ближнего порядка в сплавах Au—Pd. Исследование монокристалла Au—40 % Pd методом диффузного рассеяния рентгеновских лучей позволило предположить образование ранее не наблюдавшейся тетрагональной структуры с большим периодом. Свойства сплавов Au—Pd приведены в табл. 5.1. Все сплавы системы пластичны и легко обрабатываются. Сплавы, содержащие более 20 % (по массе) Au, нерастворимы в азотной кислоте.

*Au—Pt* (рис. 5.25). Система образует непрерывный ряд твердых растворов с разрывом растворимости в твердом состоянии. Такой характер взаимодействия определяет сильную зависимость физико-механических свойств от режима термообработки и нестабильность свойств сплавов с 35—75 % Pt вследствие высокой температуры распада твердого раствора. Добавка 0,5 % Rh расширяет двухфазную область диаграммы Au—Pt, преобразуя ее в перитектическую. При этом значительно повышаются механические свойства сплавов.

*Au—Ru.* На основании металлографических исследований, дифференциального термического анализа построена часть диаграммы состояния, богатая Au (рис. 5.26) [338]. Разрыв растворимости начинается при содержании около 1 % Ru. Предельная растворимость Ru в Au меньше 1 %. Измерение электрических и термоэлектрических свойств сплавов показало, что при содержании до 1 % Ru эти свойства Au изменяются мало, резко понижается температурный коэффициент электросопротивления.

## 5.2. Двойные диаграммы состояния серебра

*Взаимодействие серебра с элементами I группы*

*Ag—H.* Растворимость H в твердом Ag растет с повышением температуры от 0,019 см³ при 600 °С до 0,046 см³ при 900 °С.

*Ag—Li* (рис. 5.27). Система Ag—Li характеризуется высокой растворимостью Li в Ag в твердом состоянии до 46,6 % (ат.) Li при комнатной температуре. Сплав состава LiAg имеет о. ц. к. решетку типа CsCl. Фаза $\beta$ изоструктурна с CsCl, фазы $\gamma_1$, $\gamma_2$, $\gamma_3$ имеют структуру, сходную с $\gamma$-латунью.

*Ag—Na* (рис. 5.28). Растворимость Na в твердом Ag ничтожна. Промежуточная фаза с г. ц. к. решеткой типа $MgCu_2$ отвечает формуле $NaAg_2$.

*Ag—Au, Cu.* Диаграмму состояния Ag—Au см. на рис. 5.3. Диаграмма состояния Ag—Cu (рис. 5.29) имеет два твердых раствора с ограниченной растворимостью на основе Ag и Cu и эвтектику (78 % Ag) с температурой плавления 779 °С. Растворимость в твердом состоянии сильно зависит от температуры. Максимальная растворимость Cu в Ag 8,8 %, Ag в Cu 8%; при комнатной температуре 0,1 и 0,06 % соответственно [321].

ТАБЛИЦА 5.1

СВОЙСТВА СПЛАВОВ Au—Pd

| Содержание Au, % | | HB, МПа | $\sigma_в$, МПа | $\delta$, % | $\rho$, мкОм·см, при $t$, °С | | $\alpha \cdot 10^{-4}_{25-100 °С}$ | Т. э. д. с., мВ, в паре с платиной при $t$ горячего спая, °С | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| по массе | ат. | | | | 25 | 100 | | 100 | 300 | 500 | 700 | 900 | 1100 | 1200 |
| 90 | 94,33 | 285 | 184,4 | 24 | 6,126 | 6,707 | 13,1 | +0,13 | +0,96 | +1,96 | +3,60 | +5,64 | +8,00 | — |
| 80 | 88,08 | 350 | 238,1 | 26 | 9,582 | 10,210 | 8,94 | —0,11 | —0,16 | —0,19 | —0,20 | —0,22 | —0,25 | —0,26 |
| 70 | 84,20 | 363 | 262,3 | 23 | 12,912 | 13,556 | 6,77 | —0,43 | 1,57 | 2,86 | 5,07 | 7,84 | 10,85 | —12,35 |
| 60 | 73,50 | 390 | 292,8 | 25 | 16,729 | 17,561 | 6,22 | —1,47 | 5,28 | 9,95 | 15,91 | 22,85 | 29,49 | —32,26 |
| 50 | 64,89 | 425 | 299,2 | 28 | 24,662 | 25,322 | 3,60 | —3,46 | 11,17 | 19,40 | 28,65 | 38,23 | 49,97 | —50,45 |
| 40 | 55,20 | 515 | 295,4 | 31,0 | 28,903 | 29,845 | 4,40 | —2,78 | —10,00 | 17,99 | 27,49 | 37,26 | 46,33 | —49,85 |
| 30 | 44,20 | 565 | 285,6 | 33,0 | 27,332 | 28,981 | 8,21 | —2,03 | 7,48 | 13,89 | 24,02 | 30,08 | 38,45 | —41,85 |
| 20 | 31,60 | 570 | 287,8 | 35,0 | 23,797 | 25,918 | 12,10 | —1,61 | 5,84 | 16,72 | 22,76 | 29,61 | 29,61 | —32,66 |
| 10 | 17,04 | 485 | 273,4 | 38 | 18,033 | 20,410 | 18,5 | —1,15 | 3,82 | 6,62 | 10,27 | 14,75 | 19,56 | —21,90 |

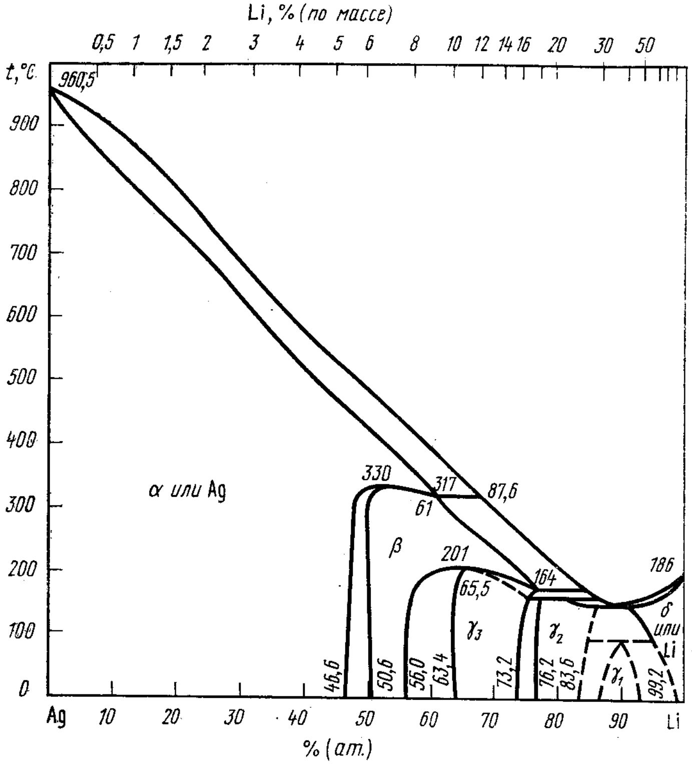



Рис. 5.27. Диаграмма состояния сплавов системы Ag—Li

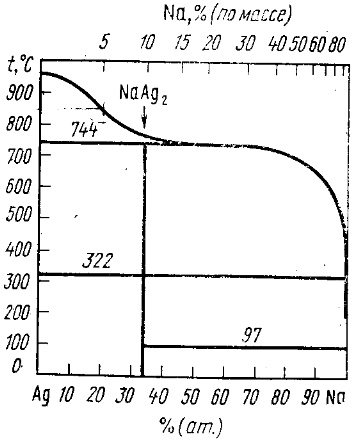



Рис. 5.28. Диаграмма состояния сплавов системы Ag—Na

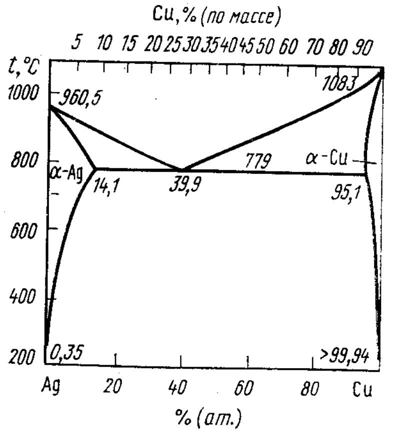



Рис. 5.29. Диаграмма состояния сплавов системы Ag—Cu

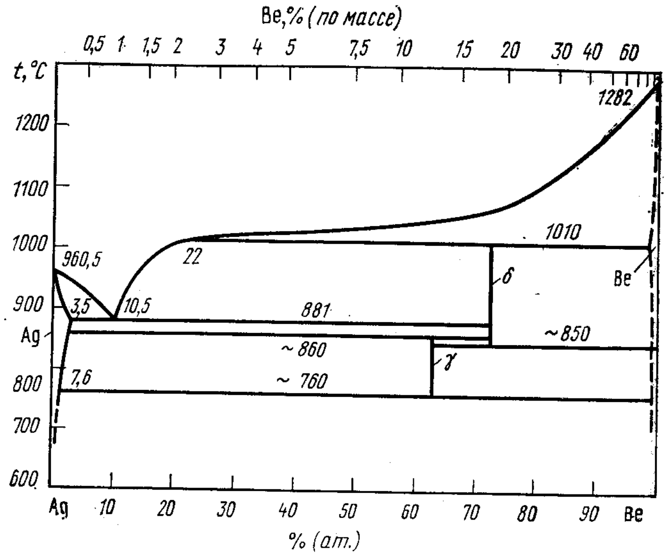



Рис. 5.30. Диаграмма состояния сплавов системы Ag—Be

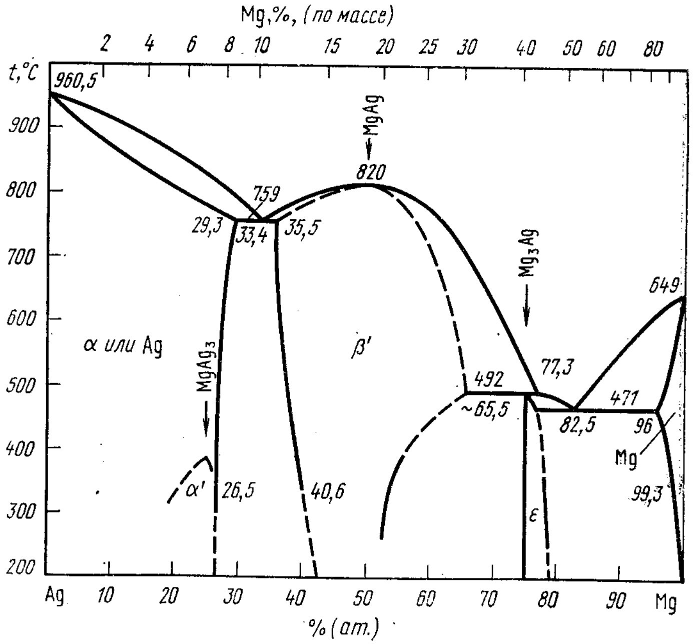



Рис. 5.31. Диаграмма состояния сплавов системы Ag—Mg

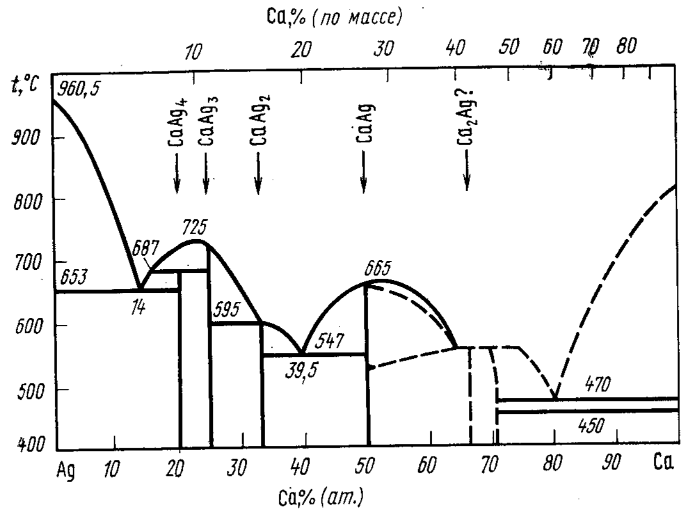



Рис. 5.32. Диаграмма состояния сплавов системы Ag—Ca

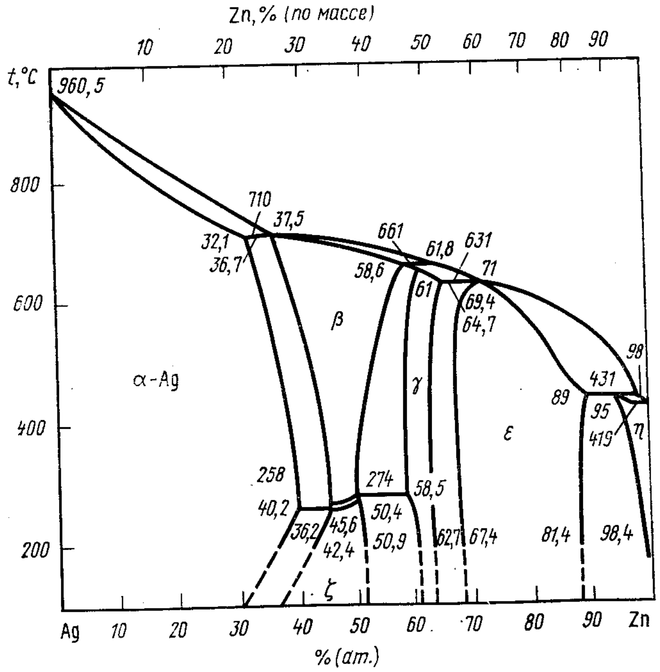



Рис. 5.33. Диаграмма состояния сплавов системы Ag—Zn



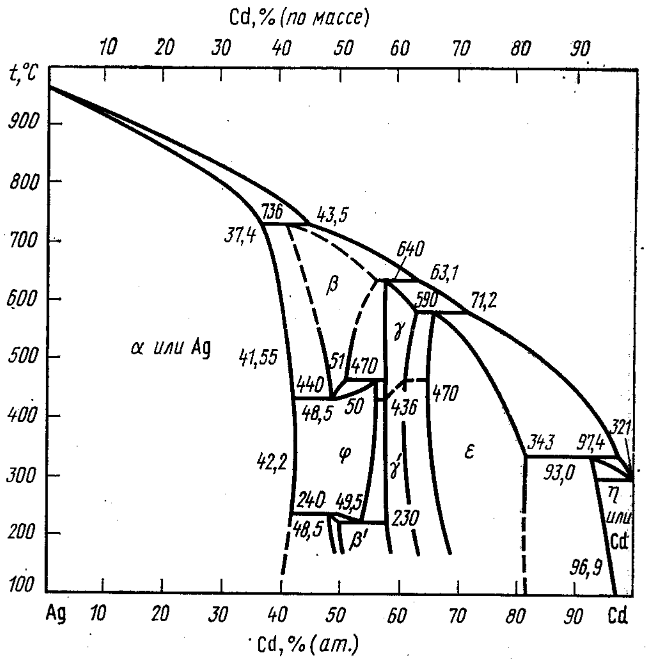
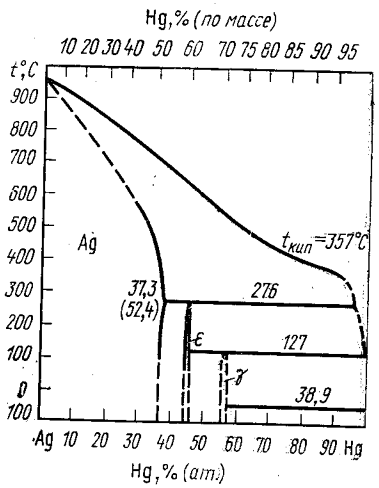



Рис. 5.34. Диаграмма состояния сплавов системы Ag—Cd

Рис. 5.35. Диаграмма состояния сплавов системы Ag—Hg




### *Взаимодействие серебра с элементами II группы*

*Ag—Be* (рис. 5.30). Растворимость Be в Ag достигает 3,5 % (ат.) при 881 °C, при комнатной температуре она незначительна; δ-фаза имеет структуру типа $MgCu_2$.

*Ag—Mg* (рис. 5.31). Растворимость Mg в Ag достигает 29,3 % (ат.) при 759 °C. При 387 °C в α-фазе [25 % (ат.) Mg] происходит упорядочение. Структура $Ag_3Mg$ аналогична $Cu_3Al$.

*Ag—Ca, Ba, Sr, Ra* (рис. 5.32). Диаграммы состояния однотипны. Элементы не образуют с Ag твердых растворов. В системе имеются химические соединения $Ca_3Ag$, $Ca_5Ag$, $CaAg_2$ (типа $CeCu_2$), CaAg (типа CrB), $BaAg_5$, $Ba_2Ag_3$, $SrAg_5$, SrAg, $Sr_3Ag_2$. Данных о взаимодействии с Ra не имеется.

*Ag—Zn* (рис. 5.33). Растворимость Zn в твердом Ag 32 % (ат.) при 710 °C. При 258 °C α-фаза находится в равновесии с ξ-фазой и растворимость Zn в Ag уменьшается. При закалке неупорядоченная β-фаза преобразуется в упорядоченную β′-фазу с г. ц. к. решеткой, которая при отпуске переходит в стабильную ξ-фазу с гексагональной решеткой. Превращения сопровождаются изменением цвета сплавов. После холодной деформации и старения при комнатной температуре происходит обратное превращения ξ→β′.

В сплаве с 38 % (ат.) Zn обнаружен эффект памяти формы [322]. ε-фаза имеет гексагональную решетку, γ-фаза — структуру γ-латуни.

*Ag—Cd* (рис. 5.34). При затвердевании в системе образуются твердые растворы с ограниченной растворимостью на основе Ag (α-фаза) и Cd (η-фаза), а также по перитектическим реакциям промежуточные фазы: β (твердый раствор на основе AgCd), γ (твердый раствор на основе $Ag_5Cd_8$) и ε (твердый раствор на основе $AgCd_3$) [27]. В результате превращений в твердом состоянии образуются фазы: ξ, β′ по перитектоидным реакциям, γ′ в результате упорядочения γ-фазы при 436—470°. Фазы $Ag_{11}Cd$, $Ag_3Cd$ и $Ag_2Cd$ образуются в результате упорядочения сплавов в области α-твердого раствора. Сплавы Ag—Cd вблизи эквиатомного состава ниже 0 °C, а также при холодной деформации претерпевают мартенситные превращения [324, 325]. Мартенсит, образующийся при охлаждении, имеет орторомбическую, а мартенсит деформации г. п. у. структуру. Последний нестабилен и при комнатной температуре происходит его обратный переход в β′-фазу.

*Ag—Hg* (рис. 5.35). Растворимость Hg в Ag при температурах 270, 100, 45 °C — соответственно 37,3, 36,5, 37,1 % (ат.). Растворимость Ag в Hg при 500, 400, 300, 200, 100, 20 °C — соответственно 38,5, 19,0, 2,4, 1,8, 0,41, 0,07 % (ат.) [326]. Фаза γ имеет структуру γ-латуни, ε-фаза — г. ц. к. решетку.

*Взаимодействие серебра с элементами III группы*

*Ag—B*. Растворимость B в твердом Ag ничтожна. Синтезировано соединение $AgB_2$ типа $AlB_2$.

*Ag—Al* (рис. 5.36). Максимальная растворимость Al в твердом Ag 20,34 % (ат.) при 610 °C. Фаза β представляет собой электронное соединение 3/2, эвтектоидно распадается на α-Ag и ξ-фазу. Соединение $Ag_3Al$ (μ-фаза) типа β-Mn образуется при 455 °C.

*Ag—Ga*. Растворимость Ga в твердом Ag при 611, 380, 200 °C составляет соответственно 18,7, 17,6, 11,8 % (ат.).

*Ag—In* (рис. 5.37). In в значительном количестве растворяется в твердом Ag. Фаза β близка по составу к $Ag_3In$; образуется по перитектической реакции при 693 °C. Фаза ξ образуется по перитектоидной реакции α- и β-фаз.

*Ag—Tl*. Растворимость Tl в твердом Ag максимальна [7,5 % (ат.)] в интервале 500—600 °C и 2,3 % (ат.) при 150 °C.

*Ag—Sc*. В системе образуются соединения $Ag_4Sc$, $Ag_2Sc$, AgSc. Твердый раствор на основе Ag и $Ag_4Sc$ образует эвтектику при 910 °C. Максимальная растворимость Sc в Ag при 910 °C 3—3,5 % (ат.) [327].

*Ag—Y* (рис. 5.38) [328—329]. Максимальная растворимость Y в твердом Ag 1,31 % (ат.) при 779 °C. В системе образуются химические



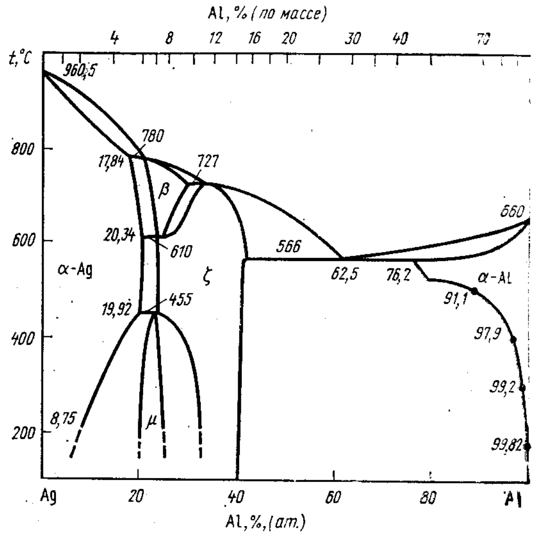



Рис. 5.36. Диаграмма состояния сплавов системы Ag—Al

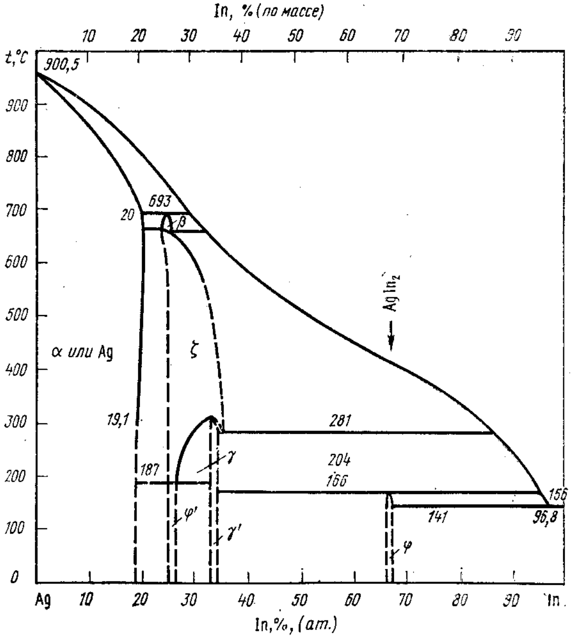



Рис. 5.37. Диаграмма состояния сплавов системы Ag—In

ТАБЛИЦА 5.2

ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ В СИСТЕМАХ Ag—РЗМ

| Соединение | La, Ce, Pr | Nd | Sm | Eu | Gd, Tb, Dy, Ho | Er | Tm | Yb | Lu |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Ag_5$РЗМ | + | — | — | + | — | — | — | + | — |
| $Ag_4$РЗМ | — | — | — | + | — | — | — | — | + |
| $Ag_{51}$РЗ$M_{14}$ | + | + | + | — | — | + | — | — | — |
| $Ag_7$РЗ$M_2$ | — | — | — | — | — | — | — | + | — |
| $Ag_3$РЗМ | — | — | — | — | — | — | + | — | — |
| $Ag_2$РЗМ | + | + | + | + | — | + | + | + | + |
| AgРЗМ | + | + | + | + | — | + | + | + | + |
| $Ag_2$РЗМ | — | — | — | — | — | — | — | + | — |
| $Ag_3$РЗ$M_5$ | — | — | — | + | — | — | — | + | — |

соединения: YAg, $YAg_2$, $Y_{14}Ag_{51}$, плавящиеся конгруэнтно при 1160, 960, 940 °С. соответственно. Соединение YAg имеет структуру типа CsCl, $YAg_2$ — типа $MoSi_2$, $Y_{14}Ag_{51}$ — типа $Cd_{14}Ag_{51}$.

*Ag—РЗМ*. Диаграмма состояния Ag—La (рис. 5.39) типична для большинства диаграмм состояния Ag—РЗМ. Взаимная растворимость компонентов невелика: в твердом Ag растворяется менее 2 % (ат.) Gd и Yb, <0,72 % (ат.) Sm [330]. Интерметаллические соединения обнаружены в системах Ag—РЗМ [331] (табл. 5. 2).

Ag—Th, U, Pu. Данные о взаимодействии Ag с актинидами ограничены. Растворимость Th в твердом Ag~0,1÷0,17 % (ат.). Максимальная растворимость Pu в жидком Ag~35 % (ат.) U практически не растворяется ни в жидком, ни в твердом Ag. Th с Ag образует соединения $Th_2Ag$ типа $CuAl_2$ и $ThAg_2$ типа $AlB_2$.

*Взаимодействие серебра с элементами IV группы*

*Ag—C*. Растворимость C в жидком Ag очень незначительна—0,0012 % (по массе) при 1660 °С. Соединение $Ag_2C_2$ получено химическим путем.

*Ag—Si*. Диаграмма простого эвтектического типа (рис. 5.40) [332]. Растворимость Si в твердом Ag ничтожна.

*Ag—Ge*. Диаграмма подобна Ag—Si. В отличие от Si при эвтектической температуре (651 °С) до 10 % (ат.) Ge растворяется в Ag. Эвтектика содержит 25,9 % (ат.) Ge.

*Ag—Sn* (рис. 5.41). Максимальная растворимость Sn в твердом Ag 11,5 % (ат.) при 724 °С. В Sn растворяется менее 1 % (по массе) Ag. Ag и Sn образуют α и ξ твердые растворы и ε-фазу, гомогенную в интервале 23,7—25,0 % (ат.) Sn (последний состав соответствует формуле $Ag_3Sn$).

*Ag—Pb*. Диаграмма простого эвтектического типа. Растворимость Pb в Ag зависит от температуры:

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Температура, °С | 900 | 800 | 700 | 600 | 500 | 400 | 250 |
| Растворимость: | | | | | | | |
| % (ат.) | 1,1 | 2,1 | 2,6 | 2,8 | 2,1 | 1,5 | 0,35 |
| % (по массе) | 2,0 | 3,45 | 4,9 | 5,2 | 3,95 | 2,8 | 0,65 |

Максимальная растворимость Ag в Pb 0,19 % (ат.) при 304 °С (эвтектическая температура) [333]. Эвтектика содержит 95,3 % (ат.) Pb.

*Ag—Ti* (рис. 5.42). Максимальная растворимость Ag в β-Ti со-



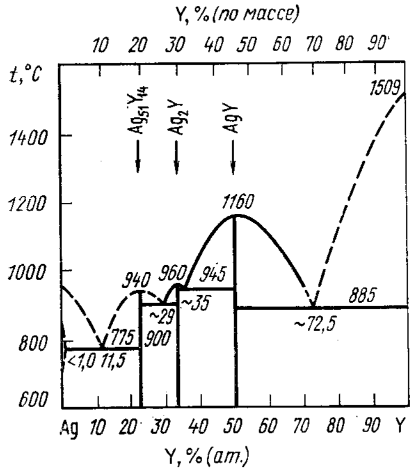



Рис. 5.38. Диаграмма состояния сплавов системы Ag—Y

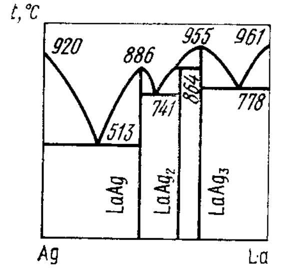



Рис. 5.39. Диаграмма состояния сплавов системы Ag—La

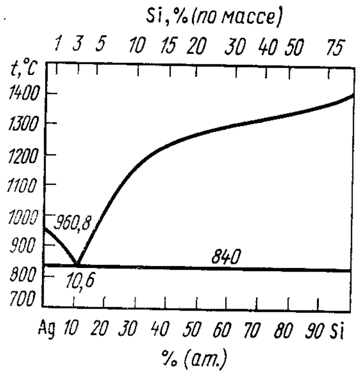



Рис. 5.40. Диаграмма состояния сплавов системы Ag—Si

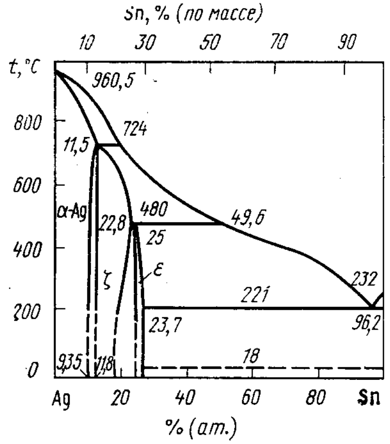



Рис. 5.41. Диаграмма состояния сплавов системы Ag—Sn

ставляет 15 % (ат.) при 1045 °С [404]. В α-Ti растворяется 7 % (ат.) Ag. Кристаллическая структура TiAg типа AuCu, $Ti_3Ag$ типа $Cu_3Au$. По данным [332], растворимость Ag в β-Ti 33 % (ат.).

*Ag—Zr*. Взаимная растворимость Zr в Ag и Ag в α-Zr ничтожно мала, в β-Zr растворяется до 20 % (ат.) Ag. Эвтектоид содержит 3,8 % (ат.) Ag и образуется при 821 °С. В системе образуются интерметаллические соединения AgZr с тетрагональной решеткой и $AgZr_2$ типа $MoSi_2$.

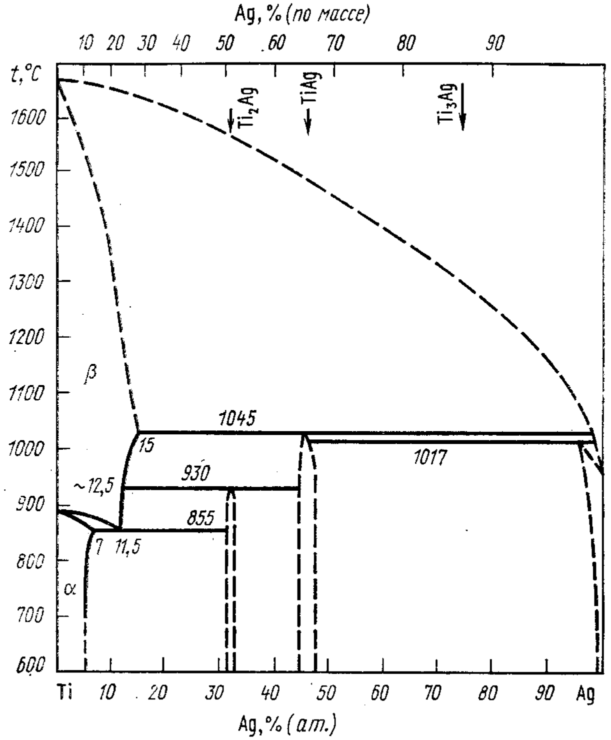



Рис. 5.42. Диаграмма состояния сплавов системы Ag—Ti

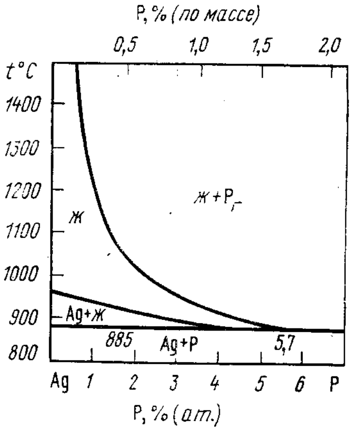



Рис. 5.43. Диаграмма состояний сплавов системы Ag—P

*Ag—Hf*. Система аналогична Ag—Zr. Соединение HfAg имеет тетрагональную решетку типа γ-TiCu, $Hf_2Ag$ — типа $MoSi_2$.



*Взаимодействие серебра с элементами V группы*

*Ag—N*. N не растворяется ни в жидком, ни в твердом Ag. Соединения $AgN_3$ и $Ag_3N$ получены химическим путем. $AgN_3$ имеет ромбическую структуру аналогично $KN_3$, плавится при 250 °C и взрывается при нагреве выше 300 °C. $Ag_3N$ имеет г. ц. к. решетку и устойчиво при комнатной температуре.

*Ag—P* (рис. 5.43). Максимальная растворимость P в жидком Ag 5,7 % (ат.) при 885 °C — температуре трехфазного превращения.

*Ag—As*. Растворимость As в твердом серебре 7,8 % (ат.) при 582 °C и 7 % (ат.) As при 446 °C.

*Ag—Sb*. Максимальная растворимость Sb в твердом Ag 7,2 % (ат.). Закалкой из жидкого состояния можно получить твердые растворы на основе Ag, содержащие до 8 % (ат.) Ag. Промежуточная ξ-фаза [8,6—15,6 % (ат.) Sb при 300 °C] имеет г. ц. к. решетку и является электронным соединением 3/2. Фаза ε ($Ag_3Sb$) имеет ромбическую структуру типа $Cu_3Ti$.

*Ag—Bi* аналогична Ag—Pb. Максимальная растворимость Bi в твердом Ag 2,6 % (ат.) при 600 °C. Эвтектика (262,5±2 °C) содержит 95,05 % (ат.) Bi.

*Ag—V, Nb, Ta*. Ag и V взаимно нерастворимы в жидком и твердом состояниях. Взаимная растворимость Ag и Nb при 1400—1700 °C ничтожна, аналогичен характер взаимодействия в системе Ag—Ta [334].

*Взаимодействие серебра с элементами VI группы*

*Ag—O*. В 1 объеме жидкого Ag растворяется до 20 объемов кислорода, при 900 °C растворимость составляет 0,041 % (ат.) O.

$Ag_2O$ образуется при 150 °C, диссоциирует при 230 °C, имеет кубическую решетку типа $Cu_2O$, $a=0,4736$ нм. AgO существует как с тетрагональной, так и с моноклинной структурой. $AgO_2$ имеет г. ц. к. решетку типа NaCl, $a=0,55$ нм.

*Ag—S*. Растворимость S в твердом Ag 0,17 % (ат.). Ромбическая структура $Ag_2S$ устойчива ниже 180 °C. Выше 180 °C эта структура превращается в тетрагональную, которая обратимо переходит в о. ц. к. структуру.

*Ag—Se*. При монотектической температуре (~890 °C) растворимость Se в жидком Ag 12 % (ат.). Ag и Se образуют химическое соединение $Ag_2Se$ с температурой плавления 987 °C, которое при 133 °C претерпевает полиморфное превращение.

*Ag—Te, Po*. В системе образуются соединения $Ag_2Te$, $Ag_5Te_3$ и AgTe, существующие в трех полиморфных модификациях. В системе Ag—Po идентифицировано соединение AgPo.

*Ag—Cr* (рис. 5.44). Ограниченно взаимно растворимы при монотектической температуре ~1445 °C. В твердом состоянии растворимость отсутствует.

*Ag—Mo, W*. W и Ag взаимно нерастворимы в жидком и твердом состояниях. В жидком Ag при 1600 °C растворяется до 5,6 % (ат.) Mo.

*Взаимодействие серебра с элементами VII группы*

*Ag—Mn* (рис. 5.45). Диаграмма состояния при содержании 90—100 % Mn может быть и другого вида [335]. В сплавах, богатых Ag, наблюдается упорядочение, наибольшая степень порядка у сплава с 25 % (ат.) Mn.

*Ag—Re*. Re практически нерастворим в жидком и твердом Ag.

*Взаимодействие серебра с элементами VIII группы*

*Ag—Fe, Co, Ni*. Fe и Co взаимно нерастворимы с Ag в жидком состоянии, а Ni ограниченно растворяется в жидком Ag. Растворимость Ni в твердом Ag очень мала: при 922 °C 0,102, при 600 °C 0,026, при 400 °C 0,012 % (по массе). По данным [336], растворимость Ni ниже 700 °C составляет 0,003 % (по массе).

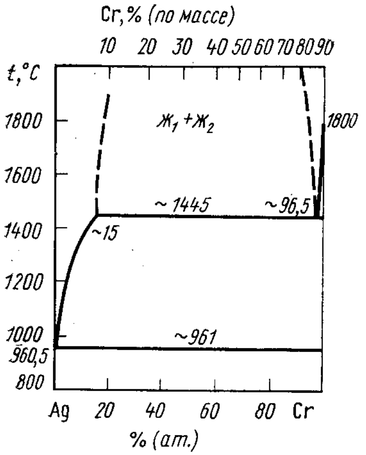



Рис. 5.44. Диаграмма состояния сплавов системы Ag—Cr

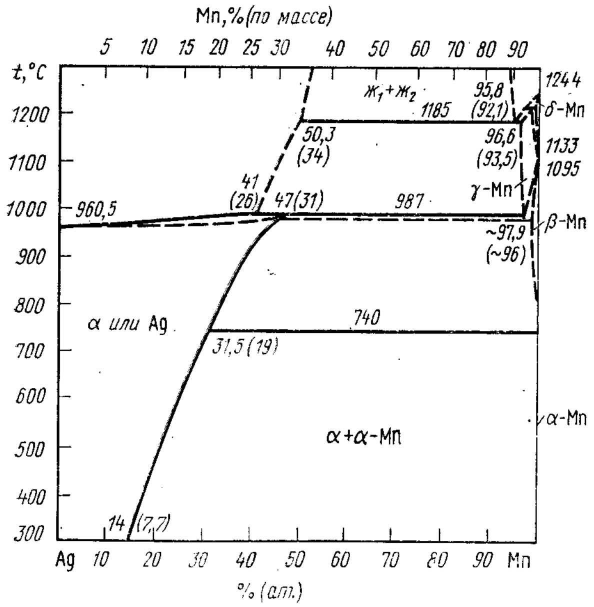
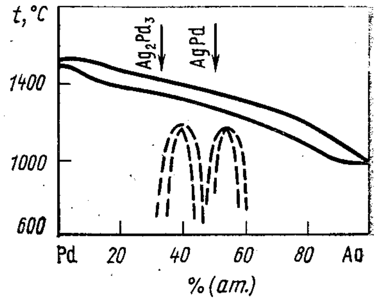



Рис. 5.45. Диаграмма состояния сплавов системы Ag—Mn

*Ag—Pd* [336]. Сплавы системы кристаллизуются с образованием непрерывного ряда твердых растворов (рис. 5.46). По данным работы [446], при понижении температуры наблюдается образование соединений Курнакова PdAg и $Pd_3Ag_2$. Критические температуры этих фаз лежат между 1100 и 1200 °С. Авторам работы не удалось выделить промежуточные фазы с помощью рентгеновского анализа из-за близости



Рис. 5.46. Диаграмма состояния системы Pd—Ag



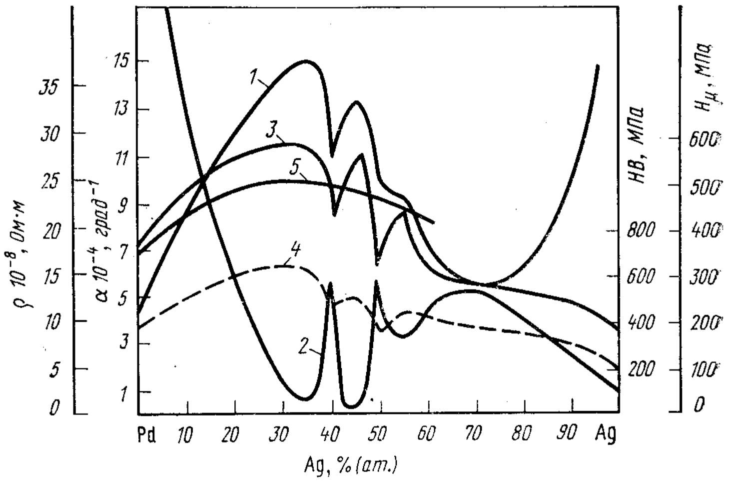




Рис. 5.47. Температурные зависимости ρ (*1*), температурного коэффициента сопротивления α (*2*), HB (*3*), $H_\mu$ (*4*), HV (*5*) сплавов системы Pd—Ag в закаленном состоянии

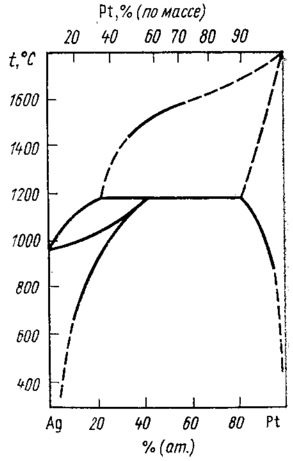
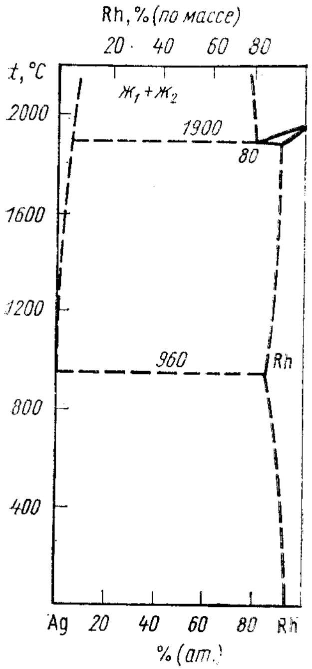



Рис. 5.48. Диаграмма состояния сплавов системы Ag—Pt



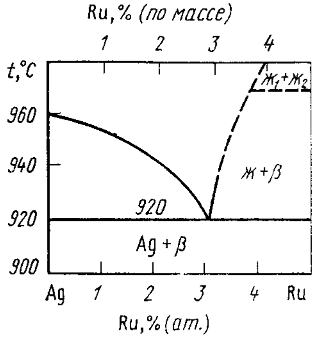




Рис. 5.49. Диаграмма состояния сплавов системы Ag—Rh

Рис. 5.50. Диаграмма состояния сплавов системы Ag—Ru

факторов атомного рассеяния серебра и палладия. Свойства сплавов в закаленном на твердый раствор состоянии изменяются по кривым, типичным для непрерывных твердых растворов. Отклонение параметров решетки твердых растворов от закона Вегарда объясняется заполнением валентной 4*d*-полосы. На кривых состав — свойства сплавов в отожженном состоянии наблюдаются сингулярные точки, соответствующие упорядоченным структурам. Специфические электрические свойства сплавов этой системы привлекают пристальное внимание исследователей и разработчиков электрической аппаратуры. Максимальным удельным электросопротивлением и минимальным температурным коэффициентом электросопротивления обладает сплав с содержанием 40 % (по массе) Ag. Влияние температуры на электрические свойства сплавов Ag—Pd приведено на рис. 5.47 [447].

*Ag—Pt* (рис. 5.48). Растворимость Pt в Ag при температуре перитектической реакции составляет 42,9 % (ат.), при 20 °С — <2,83 % (ат.). Растворимость Ag в Pt при этих температурах соответственно 16,7 и 3,6 % (ат.). Сильная температурная зависимость растворимости позволяет в широких пределах изменять механические свойства сплавов путем закалки и старения. С ростом содержания Pt увеличивается электросопротивление сплавов:

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Pt}$, % (ат.) . . . | 0 | 10 | 20 | 60 | 80 | 90 | 100 |
| $\rho_{20\,°C}$, мкОм·см . . | 1,6 | 17 | 33 | 60 | 35 | 40 | 9,8 |

*Ag—Ir, Rh, Ru.* Ag и Ir образуют систему с ограниченной растворимостью в жидком и твердом состояниях. Растворимость Ir в твердом Ag меньше 0,5 % (по массе). В системе Ag—Rh (рис. 5.49) монотектическая реакция протекает при 1900 °С. Rh практически не растворяется в Ag, растворимость Ag в Rh достигает 15 % (ат.) при 980 °С. В сплавах Ag—Ru при 920 °С наблюдается эвтектическая реакция. Эвтектическая точка соответствует 3,1 % (ат.) Ru. Растворимость Ru в твердом Ag исчезающе мала. Методами металлографического и термического анализов построена богатая серебром часть диаграммы состояния Ag—Ru (рис. 5.50) [338]. При кристаллизации сплавов с содержанием более 5 % (ат.) Ru происходит расслаивание расплава на две жидкие фазы. Измерение электрических свойств указывает на отсутствие растворимости Ru в Ag. Добавка до 3 % (ат.) Ru не изменяет величину т. э. д. с. серебра и ухудшает его пластичность.



## 5.3. Двойные диаграммы состояния рутения

*Взаимодействие рутения с элементами I группы*

Взаимодействие рутения со щелочными металлами не изучалось. Известна высокая коррозионная стойкость рутения в расплаве щелочных металлов [9].

*Ru—Cu.* Растворимость Ru в Cu<0,1 % (по массе). Металлографическое изучение структуры сплавов Cu—Ru [до 0,2 % (ат.) Ru] показало, что Ru выделяется в виде включений по границам зерен. Ru увеличивает остаточное электросопротивление Cu, температурный коэффициент электросопротивления при комнатной температуре у этих сплавов отрицателен. Ru понижает электросопротивление в Cu в магнитном поле [337].

*Взаимодействие рутения с элементами II группы*

*Ru—Be.* Ориентировочная диаграмма состояния построена по данным рентгеноструктурного, металлографического и термического анализов литых сплавов (рис. 5.51) [339]. Определены температуры эвтектической реакции ж⇄$Ru_2Be_3$+(Ru) [1420±10 °С, эвтектическая точка 45 % (ат.) Be] и ж⇄$RuBe_2$+$Ru_2Be_3$ [1500 °С, эвтектическая точка 65 % (ат.) Be]. В реакции ж⇄$Ru_3Be_{10}$+$RuBe_{13}$ эвтектическая точка 82 % (ат.) Be, в реакции ж⇄$RuBe_{13}$+Be эвтектическая точка 97 % (ат.) Be. Максимальная взаимная растворимость элементов не превышает 3 % (ат.) [9, 340]. Химические соединения в системе Ru—Be имеют следующие структуры: $Ru_2Be_3$ типа $Mn_2O_3$ ($a$=1,142 нм); $RuBe_2$ типа MgZn ($a$==0,596, $c$=0,918 нм, $c/a$=1,54); $Ru_3Be_{10}$ с о. ц. к. решеткой ($a$=1,103 нм). Обнаружены также следующие соединения: $Ru_3Be_{17}$ с о. ц. к. решеткой ($a$=1,1337 нм) [341]; $Ru_2Be_{17}$ с гексагональной решеткой ($a$=0,4203, $c$=1,090 нм) [342].

*Ru—Mg.* Растворимость Ru в жидком Mg при 800 °С менее 5,7 % (ат.). Обнаружено существование фазы $RuMg_{1,25-2,25}$ со структурой β-Mn ($a$=0,6315 нм для $RuMg_{1,25}$ и 0,6929 нм для $RuMg_{1,5}$) и $RuMg_{6,2-6,6}$ с неупорядоченной структурой типа $Rh_7Mg_{22}$ ($a$=2,02 нм) [340].

*Ru—Zn.* Растворимость Ru в жидком Zn, определенная методом химического анализа, следующая [340]:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Температура, °С . . . | 725 | 700 | 675 | 650 | 625 | 600 |
| Растворимость, % (ат.) | 0,607 | 0,380 | 0,259 | 0,146 | 0,114 | 0,067 |

*Продолжение*

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Температура, °С . . . . | 575 | 550 | 525 | 500 | 475 | 450 |
| Растворимость, % (ат.) | 0,032 | 0,0194 | 0,0168 | 0,0078 | 0,0048 | 0,0026 |

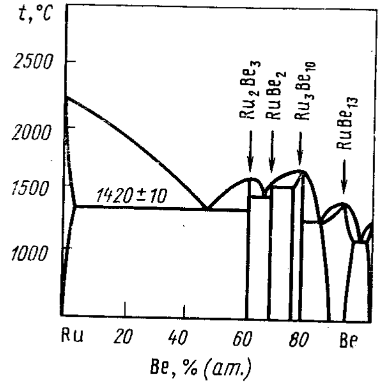



Рис. 5.51. Диаграмма состояния сплавов Ru—Be

*Ru—Cd.* При изучении растворимости рутения в кадмии в интервале температур 325—625°C обнаружена одна фаза неизвестного состава [340].

*Взаимодействие рутения с элементами III группы*

При взаимодействии Ru со Sc, Y и редкоземельными металлами (РЗМ) характерно образование ряда соединений, в том числе фаз Лавеса с гексагональной структурой типа $MgZn_2$, а также, по последним данным, соединений типа $РЗМ_5Ru_2$ и $РЗМ_3Ru$ [343] (табл. 5.3, 5.4).

*Ru—Sc.* Методами физико-химического анализа, металлографическим, рентгеноструктурным построена диаграмма состояния во всем интервале концентраций (рис. 5.52, а) [344]. Растворимость компонентов друг в друге незначительна. Фаза Лавеса $Ru_2Sc$ имеет структуру типа $MgZn_2$. Соединение RuSc образуется непосредственно из расплава при 2210°C, имеет узкую область гомогенности и структуру типа CsCl ($a$=0,3203 нм). Диаграмма состав — свойство подтверждает положение фазовых областей.

*Ru—Y.* Методами физико-химического анализа, металлографическим, рентгеноструктурным построена диаграмма состояния во всем интервале концентраций (см. рис. 5.52, б) [345]. Подтверждено существование соединения $Ru_2Y$ со структурой типа $MgZn_2$ и обнаружено соединение $RuY_3$. Диаграмма состав — свойство подтверждает положение фазовых областей.

*Ru—La.* В системе обнаружено соединение $LaRu_2$ с температурой плавления 1431±30 °C и соединений $La_5Ru_2$ и $La_3Ru$. Существование соединения $La_5Ru$ сомнительно [330] (см. табл. 5.3, 5.4).

*Ru—Ce.* Диаграмма состояния построена во всем интервале концентраций. Растворимость Ru в β-Ce около 15 % (ат.), в γ-Ce 2,5 % (ат.).

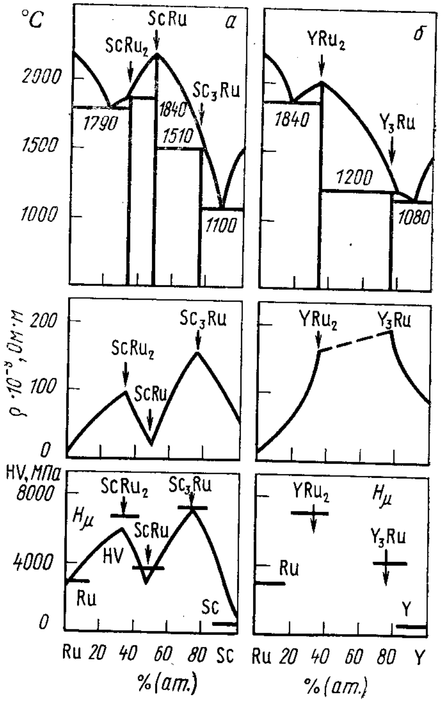



Рис. 5.52. Диаграмма состояния сплавов системы Ru—Sc (*а*) и Ru—Y (*б*)



ТАБЛИЦА 5.3

СТРУКТУРНЫЕ ТИПЫ И ПЕРИОДЫ РЕШЕТКИ ФАЗ ЛАВЕСА В СИСТЕМАХ Ru—Sc, Y, РЗМ

| Соединение | Тип структуры | Период решетки, нм | |
|---|---|---|---|
| | | *a* | *c* |
| $ScRu_2$ | $MgZn_2$ | 0,5119±0,0002 | 0,8542±0,0002 |
| | | 0,5135 | 0,8525 |
| $YRu_2$ | $MgZn_2$ | 0,5256±0,0002 | 0,8792±0,0002 |
| | | 0,5261 | 0,8856 |
| $LaRu_2$ | $MgCu_2$ | 0,7702±0,0001 | — |
| $CeRu_2$ | $MgCu_2$ | 0,7779±0,0001 | — |
| | | 0,7535 | — |
| $PrRu_2$ | $MgCu_2$ | 0,7624±0,0001 | — |
| $NdRu_2$ | $MgCu_2$ | 0,7614±0,0001 | — |
| $SmRu_2$ | $MgCu_2$ | 0,7580 | — |
| $GdRu_2$ | $MgZn_2$ | 0,5271±0,0002 | 0,8904±0,0002 |
| $TbRu_2$ | $MgZn_2$ | 0,5263 | 0,8869 |
| | | 0,5254 | 0,8831 |
| $DyRu_2$ | $MgZn_2$ | 0,5255 | 0,8844 |
| $HoRu_2$ | $MgZn_2$ | 0,5244 | 0,8810 |
| $ErRu_2$ | $MgZn_2$ | 0,5227±0,0002 | 0,8780±0,0002 |
| | | 0,5235 | 0,8790 |
| $TmRu_2$ | $MgZn_2$ | 0,5246 | 0,8790 |
| $YbRu_2$ | $MgZn_2$ | 0,5220 | 0,8750 |
| $LuRu_2$ | $MgZn_2$ | 0,5204±0,0002 | 0,8725±0,0002 |
| | | 0,5210 | 0,8722 |

Примечание. Кроме того, обнаружены фазы ScRu типа CsCl ($a$=0,3203 нм), $Y_2Ru$, $Gd_2Ru$, $Dy_2Ru$, $Y_{73}Ru_{27}$, $Gd_{73}Ru_{27}$, $Dy_{73}Ru_{27}$.

Растворимость Ce в Ru 3 % (ат.). Обнаружено соединение $CeRu_2$ и предполагается существование соединения $Ce_6Ru$ (рис. 5.53) [340, 346, 347] (см. табл. 5.4).

*Ru—Gd, Dy.* На основании термического и микроструктурного анализов построены диаграммы состояния во всем интервале концентраций. Взаимная растворимость компонентов незначительна. В системах установлено существование четырех химических соединений. Наряду с известными фазами Лавеса $GdRu_2$ и $DyRu_2$ существуют соединения $Gd_{73}Ru_{27}$ и $Dy_{73}Ru_{27}$, $Gd_3Ru$ и $Dy_3Ru$, $Gd_2Ru$ и $Dy_2Ru$ [330] (рис. 5.54).

*Ru—Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.* При взаимодействии с указанными элементами характерно образование фаз Лавеса $РЗМ\ Ru_2$, соединений $РЗМ_5\,Ru_2$ и $РЗМ_3\,Ru$. Сведения о типе структур и параметрах решетки соединений приведены в табл. 5.3 и 5.4. При взаимодействии рутения с самарием фаза $SmRu_2$ со структурой $MgCu_2$ при давлении в $88\cdot10^8$ Па кристаллизуется в структуру типа $MgZn_2$ ($a$=0,5298, $c$=0,8937 нм). В этой системе обнаружено также соединение SmRu [9,340].

*Ru—U.* Система построена во всем интервале концентраций (рис. 5.55) [340]. Определены пять промежуточных фаз $RuU_2$, RuU, $Ru_4U_3$, $Ru_5U_3$, $Ru_3U$. Структурные типы и кристаллографические параметры фаз представлены в табл. 5.5. Соединение $RuU_2$ образуется по перитектической реакции при температуре 937 °C. Соединение RuU пла-

ТАБЛИЦА 5.4

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ СОЕДИНЕНИЙ $РЗМ_5Ru_2$ (тип $Mn_5C_2$) и $РЗМ_3Ru$ (тип $Fe_3C$)

| Соединение | *a*, нм | *b*, нм | *c*, нм | β, град |
|---|---|---|---|---|
| $La_5Ru_2$ | 1,6790 | 0,6672 | 0,7422 | 95,79 |
| $Pr_5Ru_2$ | 1,6424 | 0,6545 | 0,7341 | 96,46 |
| $Nd_5Ru_2$ | 1,6295 | 0,6509 | 0,7342 | 96,67 |
| $Sm_5Ru_2$ | 1,6083 | 0,6438 | 0,7314 | 96,89 |
| $Gd_5Ru_2$ | 1,5939 | 0,6391 | 0,7324 | 97,35 |
| $Tb_5Ru_2$ | 1,5745 | 0,6318 | 0,7279 | 97,21 |
| $Dy_5Ru_2$ | 1,5676 | 0,6281 | 0,7278 | 97,38 |
| $Ho_5Ru_2$ | 1,5564 | 0,6251 | 0,7264 | 97,26 |
| $Er_5Ru_2$ | 1,5452 | 0,6207 | 0,7238 | 97,37 |
| $Tm_5Ru_2$ | 1,5362 | 0,6152 | 0,7229 | 97,44 |
| $Lu_5Ru_2$ | 1,5252 | 0,6109 | 0,7223 | 97,37 |
| $La_3Ru$ | 0,7468 | 1,0032 | 0,6555 | — |
| $Pr_3Ru$ | 0,7367 | 0,9759 | 0,6416 | — |
| $Nd_3Ru$ | 0,7355 | 0,9675 | 0,6406 | — |
| $Sm_3Ru$ | 0,7330 | 0,9461 | 0,6334 | — |
| $Gd_3Ru$ | 0,7310 | 0,9350 | 0,6317 | — |
| $Tb_3Ru$ | 0,7294 | 0,9248 | 0,6280 | — |
| $Dy_3Ru$ | 0,7284 | 0,9151 | 0,6248 | — |
| $Ho_3Ru$ | 0,7277 | 0,9106 | 0,6235 | — |
| $Er_3Ru$ | 0,7262 | 0,9040 | 0,6200 | — |
| $Tm_3Ru$ | 0,7260 | 0,8986 | 0,6173 | — |
| $Lu_3Ru$ | 0,7247 | 0,8915 | 0,6131 | — |
| $Y_3Ru$ | — | — | — | — |

вится конгруэнтно при 1158 °С, стехиометрический состав 47,2 % (ат.) Ru. Остальные три соединения $Ru_4U_3$, $Ru_5U_3$ и $Ru_3U$ образуются по перитектической реакции при 1163, 1182 и 1856 °С соответственно.

Вследствие полиморфизма урана в системе наблюдаются следующие фазовые превращения $\gamma \rightleftarrows \beta$ при 681 °С по эвтектоидной реакции, $\beta \rightleftarrows \alpha$ при 625 °С.

Максимальная растворимость Ru в γ-U, β-U и α-U составляет ~7,5; 2 и 1,1 % (ат.).

В работе [349] идентифицировано соединение $Ru_3U_2$, температура его образования 1025±5 °С.

*Ru—Th.* Диаграмма построена во всем интервале концентраций по данным рентгеноструктурного, металлографического и дифференциального термического анализа литых и отожженных сплавов [350]. Обнаружено четыре интерметаллических соединения $Ru_3Th_7$, $Ru_2Th_3$, RuTh и $Ru_2Th$ (рис. 5.56), эвтектическая точка соответствует:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| *t*, °С . . . . . | 1262 | 1388 | 1388 | 1438 | >1500 |
| Ru, % (ат.) . . | 16 | 37 | 41 | 57 | 73 |

*Ru—Pu.* Диаграмма состояния построена во всем интервале концентраций [351] (рис. 5.57). Растворимость Ru в ε-Pu составляет примерно 3 % (ат.), растворимость в δ- и β-фазах существенно меньше.



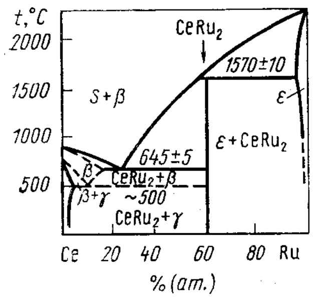



Рис. 5.53. Диаграмма состояния сплавов системы Ru—Ce

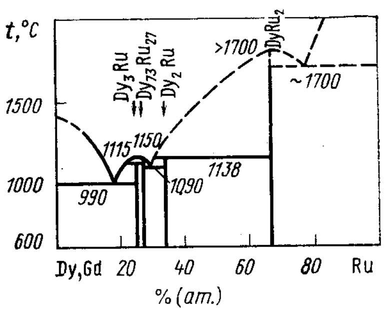



Рис. 5.54. Диаграммы состояния сплавов системы Ru—Gd, Dy

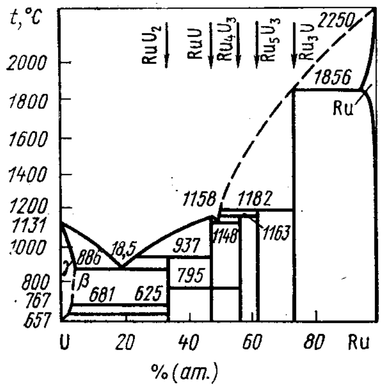



Рис. 5.55. Диаграмма состояния сплавов системы Ru—U

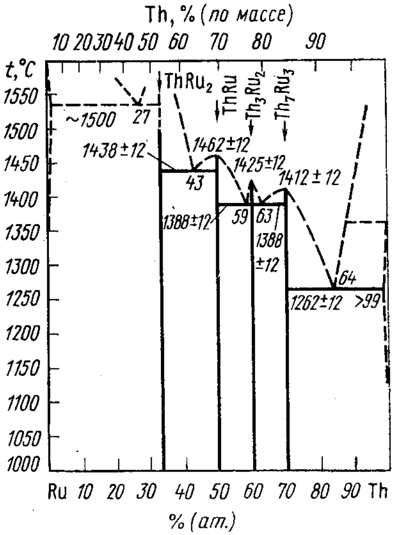



Рис. 5.56. Диаграмма состояния сплавов системы Ru—Th

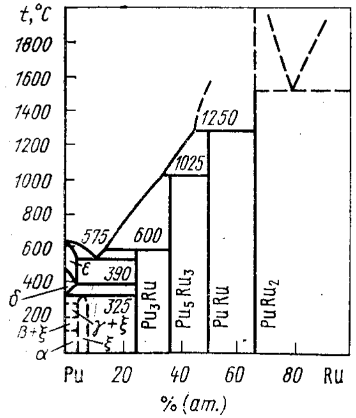



Рис. 5.57. Диаграмма состояния сплавов системы Ru—Pu

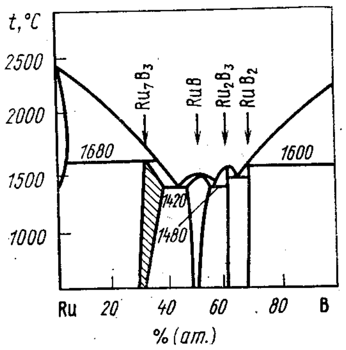



Рис. 5.58. Диаграмма состояния сплавов системы Ru—B

*ТАБЛИЦА 5.5*

ХИМИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, ОБРАЗУЕМЫЕ РУТЕНИЕМ С ТРАНСУРАНОВЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

| Соединения | Сингония | Структурный тип | Параметры решетки, нм | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | *a* | *b* | *c* |
| $RuU_2$ | Монокл. | — | 1,3106±0,00014 | 0,3343±±0,00002 | 0,5202±±0,0009 |
| RuU | — | CsCl | — | — | — |
| $Ru_3U$ | О. ц. к. | $Cu_3Au$ | 0,3980±0,0002 | — | — |
| $Ru_3U_2$ | » | — | 1,2895±0,0001 | — | — |
| $Ru_3Th_7$ | Гекс. | $Th_7Fe_3$ | 0,9969±0,0003 | — | 0,6302±±0,002 |
| RuTh | Орто-ромб. | CrB | 0,3878±0,002 | 1,129±0,001 | 0,4071±±0,0002 |
| $Ru_2Th$ | Г. ц. к. | $MgCu_2$ | 0,7657±0,0002 | — | — |
| RuPu | О. ц. к. | CsCl | — | — | — |
| $Ru_2Pu$ | Г. ц. к. | $MgCu_2$ | 0,7472—0,7476±±0,0002 | — | — |
| $RuPu_{19}$ | — | ξ | — | — | — |

Растворимость Pu в Ru не обнаружена. Диаграмма состояния характеризуется наличием пяти соединений: $RuPu_{19}$, $RuPu_3$, $Ru_3Pu_5$, RuPu и $Ru_2Pu$. Фаза переменного состава $RuPu_{19}$ имеет область гомогенности от 3 до 7 % (ат.) Ru. Соединение $Ru_2Pu$ плавится конгруэнтно при температуре выше 1600 °С. Изменение параметров решетки этого соединения свидетельствует о наличии области гомогенности около состава 1 % (ат.). Теоретическая плотность его $14{,}03\cdot10^{-3}$ кг/м³. Соединение RuPu при температуре выше 1400 °С обладает структурой типа CsCl, его теоретическая плотность $14{,}84\cdot10^{-3}$ кг/м³. Параметры решеток и типы структур $Ru_3Pu_5$ и $RuPu_3$ не установлены. В сплаве, содержащем 3 % (ат.) Pu, путем закалки из ε-области была зафиксирована δ-фаза ($a$=0,4630 нм), которая при пластической деформации превращается в α-фазу. Параметры кристаллических структур соединений Ru с трансурановыми элементами приведены в табл. 5.5.

*Ru—B.* Диаграмма состояния, построенная во всем интервале концентраций на основе металлографических и рентгеновских исследований (рис. 5.58), приводится по данным [339]. В работе подтверждено существование боридов рутения ($Ru_7B_3$, RuB, $Ru_2B_3$ и $RuB_2$) и измерена их твердость. В более ранних работах сообщалось о существовании соединений $RuB_3$, $Ru_2B_5$, $Ru_{11}B_8$, $Ru_2B$, а два из них $Ru_2B_5$ и $Ru_{11}B_8$ были идентифицированы [352, 353]. По данным [339], RuB и $Ru_2B_3$ плавятся конгруэнтно при 1500 и 1550 °С соответственно. Эвтектическое превращение наблюдается при 1420 °С; эвтектическая точка соответствует 44 % (ат.) В, а при 1480 °С — 56 % (ат.) В. В ряде работ борид $Ru_7B_3$ соответствует стехиометрии $Ru_2B$ [340]. Сведения о соединениях приведены в табл. 5.6.

*Ru—Al.* На основании металлографических и рентгеновских исследований диаграмма состояния построена во всем интервале концентраций [339] (рис. 5.59). Максимальная растворимость Al ~8 % (ат.). Со стороны Ru при температуре 1920 °С и ~30 % (ат.) Al наблюдается эвтектическое взаимодействие. По данным [339], в системе сущест-



*ТАБЛИЦА 5.6*

ХИМИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, ОБРАЗУЕМЫЕ РУТЕНИЕМ С ЭЛЕМЕНТАМИ III ГРУППЫ

| Соединение | Сингония | Структурный тип | Периоды решеток, нм | | | HV, МПа | Литература |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | *a* | *b* | *c* | | |
| $Ru_7B_3$ | Гекс. | $Th_7Fe_3$ | 0,7456 | — | 0,4713 | 8500 | 339,353 |
| RuB | О. ц. к. | WC | 0,697 | — | — | 14 000 | 339,340 |
| RuB | — | — | 0,702 | — | — | — | 339 |
| | | | 0,289 | — | 1,281 | 12 000 | 339 |
| $RuB_2$ | Ромб. | — | 0,46443 | 0,28668 | 0,40049 | 15 000 | 337,338 |
| $RuB_2$ | — | — | 0,4645 | 0,2865 | 0,4045 | — | 350,353 |
| $Ru_2B_5$ | Гекс. | $W_2B_5$ | 0,289 | — | 1,281 | — | 352,353 |
| $Ru_{11}B_8$ | Ромб. | $Ni_4B_3$ | 1,1609 | 1,1342 | 0,2839 | — | 353 |
| RuAl | О. ц. к. | CsCl | 0,303 | — | — | 6180 | 339,340 |
| $Ru_2Al_3$ | Гекс. | — | 0,405—0,407 | — | 0,122—0,132 | — | 339 |
| $RuAl_2$ | Тетр. | $CaC_2$ ($MoSi_2$) | 0,440—0,446 | — | — | — | 339 |
| $RuAl_2$ | Орто-ромб. | $TiSi_2$ | 0,802 | 0,474 | 0,879 | — | 354 |
| $RuAl_2$ | Орто-ромб. | $TiSi_2$ | 0,8012 | 0,4717 | 0,7785 | — | 355 |
| $RuAl_3$ | Гекс. | $TiNi_3$ | 0,481 | — | 0,781 | — | 339 |
| $RuAl_{12}$ | О. ц. к. | — | 0,812 | — | — | — | 339 |
| RuGa | О. ц. к. | CsCl | 0,3010 | — | — | — | 357 |
| $RuGa_2$ | Ромб. | $TiSi_2$ | 0,8184 | 0,4749 | 0,8696 | — | 357 |
| $RuGa_3$ | Тетр. | $CoGa_3$ | 0,646 | — | — | — | 356 |
| $RuIn_3$ | Тетр. | $CoGa_3$ | 0,6993 | — | 0,7240 | — | 358 |
| $Ru_3I$ | Гекс. | — | 0,2971 | — | 0,4689 | — | 358 |
| $Ru_3In$ | — | $Mg_3Cd$ | 0,5942 | — | — | — | 358 |

вует шесть химических соединений: RuAl, $Ru_2Al_3$, $RuAl_2$, $RuAl_6$, $RuAl_3$, $RuAl_{12}$ (см. табл. 5.6). Температура плавления RuAl и $RuAl_6$ 2100 и 1360 °С соответственно. $Ru_2Al_3$ образуется в результате перитектической реакции при ~1600 °С. Фазы RuAl и $RuAl_6$ вступают в эвтектическое взаимодействие при 1300 °С. Структурный тип фазы $RuAl_2$ дополнительно исследовался другими методами; результаты исследований представлены в табл. 5.6. В работах [355, 356] сообщалось о существовании соединений $Ru_4Al_{13}$ и $Ru_2Al_5$. Соединение $Ru_4Al_{13}$ возможно соответствует соединению, обнаруженному ранее в работе [339]. Исследования, проведенные с помощью металлографического, рентгеновского и высокотемпературного термического анализов, подтвердили наличие в системе соединений RuAl, $RuAl_2$, $Ru_4Al_{13}$ и $RuAl_6$. Фаза $RuAl_2$ образуется по перитектической реакции

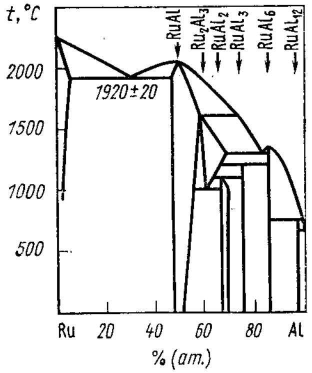



Рис. 5.59. Диаграмма состояния сплавов системы Ru—Al

при температуре выше 1800 °С. $Ru_4Al_{13}$ образуется с открытым максимумом при 1500 °С и вступает в эвтектическое равновесие с соединением $RuAl_2$ при 1390 °С. $RuAl_6$ образуется при 790 °С [45].

*Ru—Ga*. Имеются данные об образовании интерметаллидов RuGa, $RuGa_2$, $RuGa_3$ (см. табл. 5.6). Исследования проводились на образцах в виде порошков рентгеновским методом. В работе [357] установлено существование соединения RuGa на образцах, закаленных с 1000 °С. При этом фаза RuGa находится в равновесии с твердым раствором на основе рутения. В рутении растворяется незначительное количество галлия.

*Ru—In*. Проводилось рентгеновское изучение сплавов Ru с 10, 25, 40, 50, 67, 75 и 90 % (ат.) In. Установлена незначительная растворимость компонентов в твердом состоянии. Обнаружено существование соединений $RuIn_3$ и $Ru_3In$. Соединение $Ru_3In$ нестабильно и распадается на $RuIn_3$ и Ru [358]. Данные о структуре соединений приводятся в табл. 5.6.

*Взаимодействие рутения с элементами IV группы Ru—Ti*. Диаграмма состояния построена во всем интервале концентраций с помощью металлографических рентгеновских исследований и дифференциального термического анализа.

Максимальная растворимость Ti в Ru около 14 % (ат.), при 1100 °С она равна 10 % (ат.). Максимальная растворимость Ru в β-Ti, 24 % (ат.), при 1100 °С — 21 % (ат.). Максимальная растворимость Ru в α-Ti около 1 % (ат.). Соединение TiRu кристаллизуется из расплава при 2150 °С [359] (2120 °С [360]) в структуру типа CsCl с периодом решетки $a=0{,}3061$ нм при 50 % (ат.) Ti. Температура эвтектического взаимодействия между твердым раствором на основе Ru и TiRu 1760 °С [359] (1855 °С [360]). В работе [359] установлена эвтектическая кристаллизация между β-Ti и TiRu при 1540 °С. По данным [360, 361], сплавы, богатые Ti, кристаллизуются из расплава, образуя пологий минимум на кривой кристаллизации. β-твердый раствор образуется по перитектической реакции при температуре 1575 °С [360, 361]. Диаграмма состояния приведена на рис. 5.60 по данным [360], низкотемпературная часть ее (ниже 900 °С) — по данным [359, 361].

*Ru—Zr*. Диаграмма состояния построена методами металлографическим, рентгеновским, дифференциальным термическим анализом во всем интервале концентраций [359] (рис. 5.61). Максимальная растворимость Zr в Ru составляет ~2,5 % (ат.), Ru в β-Zr ~11 % (ат.), в α-Zr <1 % (ат.). В системе обнаружено соединение $ZrRu_2$ [область гомогенности при 1840 °С ~3 % (ат.)] со структурой типа $MgZn_2$ ($a=0{,}5141$ и $c=0{,}8507$ нм).

Соединение ZrRu типа CsCl ($a=0{,}324$ нм) имеет область гомогенности около 7 % (ат.) и испытывает мартенситное превращение при понижении температуры [9]. В работе [362] не обнаружен эвтектоидный распад β-твердого раствора вплоть до 600 °С и обнаружена ω-фаза ($a=0{,}4997$, $c=0{,}3134$ нм, $c/a=0{,}627$).

*Ru—Hf*. Диаграмма состояния построена во всем интервале концентраций методами металлографическим, рентгеновским, измерением температуры плавления (рис. 5.62) [363]. Максимальная растворимость Hf в Ru 5 % (ат.); при 1200 °С — 1,5 % (ат.). Максимальная растворимость Ru в β-Hf 10 % (ат.) в α-Hf ~1 % (ат.).

В системе обнаружено два соединения. $HfRu_2$ образуется по перитектической реакции при температуре ~1950 °С, имеет структуру типа $MgZn_2$ ($a=0{,}5267$, $c=0{,}8723$ нм). HfRu образуется из расплава при 2400±25 °С и имеет область гомогенности от 37,5 до 50 % (ат.) Hf. HfRu имеет структуру типа CsCl ($a=0{,}3215$ нм) при 40 % (ат.) Hf [9]. Точка эвтектического превращения между HfRu и β-Hf при 1710±



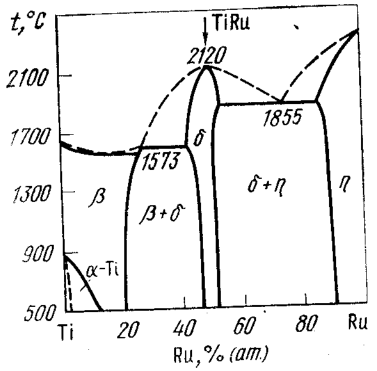



Рис. 5.60. Диаграмма состояния сплавов системы Ru—Ti

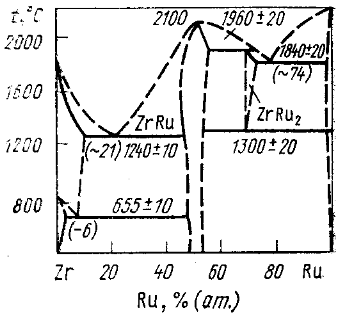



Рис. 5.61. Диаграмма состояния сплавов системы Ru—Zr

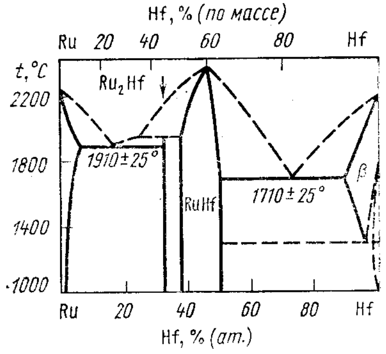



Рис. 5.62. Диаграмма состояния сплавов системы Ru—Hf

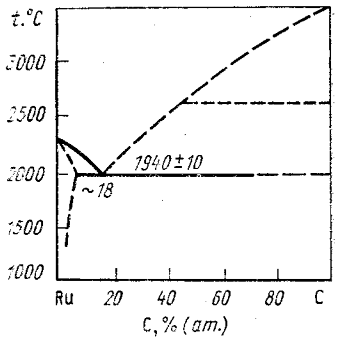



Рис. 5.63. Диаграмма состояния сплавов системы Ru—C

±25 °С ~72,5 % (ат.) Hf. Изменение абсолютной т. э. д.с. и твердости в зависимости от состава подтверждает положение фазовых областей в системе.

*Ru—C*. Диаграмма построена методами физико-химического анализа [9] и представляет простую диаграмму эвтектического типа (рис. 5.63). Растворимость C в Ru незначительна и возрастает с повышением температуры. Рядом исследователей методом масс-спектрометрии был обнаружен карбид рутения со структурой WC ($a=0{,}290785$, $c=0{,}282186$ нм, $c/a=0{,}9704$) [340]. Присутствие карбида было обнаружено в интервале температур 2000—2250 °С, энергия диссоциации его 623833,2 Дж/моль (табл. 5.7) [364].

*Ru—Si*. Диаграмма построена во всем интервале концентраций методами металлографии, рентгеновским, термическим и дюрометрическим [71]. Максимальная растворимость Si в Ru ~2 % (ат.), Ru в Si 3—5 % (ат.). В работе подтверждено существование трех интерметаллических соединений $Ru_2Si$, RuSi и $Ru_2Si_3$ (см. табл. 5.7). $Ru_2Si$ образуется по перитектической реакции при температуре выше 1500 °С. RuSi

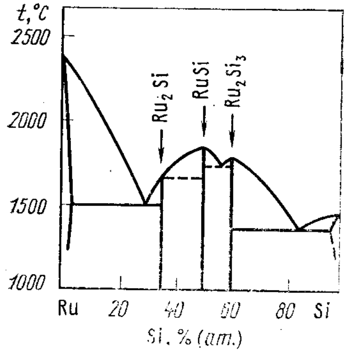



Рис. 5.64. Диаграмма состояния сплавов системы Ru—Si

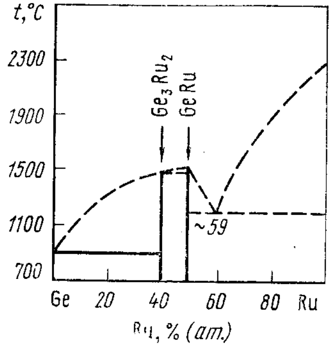



Рис. 5.65. Диаграмма состояния сплавов системы Ru—Ge

плавится конгруэнтно и имеет две модификации (типа CsCl и FeSi) при ~50 % (ат.) Ru. Структура типа CsCl стабильна от комнатной температуры до 1340 °С. $Ru_2Si_3$ плавится конгруэнтно при 1690 °С. Соединение $Ru_2Si_3$ и твердый раствор на основе кремния взаимодействуют по эвтектической реакции при 1370 °С. Эвтектическая точка соответствует 83 % (ат.) Si. Высказывалось предположение о существовании соединений $Ru_3Si_2$ и $RuSi_2$, а также $Ru_4Si_3$ [340]. Диаграмма представлена на рис. 5.64 по данным [365].

*Ru—Ge*. Диаграмма состояния построена во всем интервале концентраций с помощью рентгеновского, металлографического и термического анализов (рис. 5.65) [366]. Взаимная растворимость компонентов практически отсутствует. В системе два соединения $Ru_2Ge_3$ и RuGe (см.

*ТАБЛИЦА 5.7*

ХИМИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, ОБРАЗУЕМЫЕ РУТЕНИЕМ С ЭЛЕМЕНТАМИ IV ГРУППЫ

| Соединение | Структурный тип | Периоды решетки, нм | | | Литература |
|---|---|---|---|---|---|
| | | *a* | *b* | *c* | |
| RuC | WC | 0,290785 | — | 0,282186 | 340 |
| $Ru_2Si$ | C22 | 0,5279 | 0,4005 | 0,7418 | — |
| RuSi | CsCl | 0,290 | — | — | — |
| | FeSi | — | — | — | — |
| | FeSi | 0,4703 | — | — | — |
| $Ru_2Si_3$ | — | 1,1075 | — | 0,8954 | — |
| | — | 0,552 | — | 0,0808 | — |
| $Ru_4Si_3$ | $Ru_4Si_3$ | 0,5194 | 0,4022 | 1,7134 | — |
| $Ru_2Ge_3$ | — | 0,5709 | — | 0,4650 | 366 |
| | — | 1,1405 | — | 0,9270 | 354 |
| RuGe | FeSi | 0,4846 | — | — | 366 |
| $Ru_2Sn_3$ | — | 0,6172 | — | 0,9915 | 367 |
| $RuSn_2$ | $CuAl_2$ | 0,6389 | — | 0,5693 | 367 |
| $Ru_3Sn_7$ | — | 0,935 | — | — | 367 |
| | — | 0,9364 | — | — | 367 |



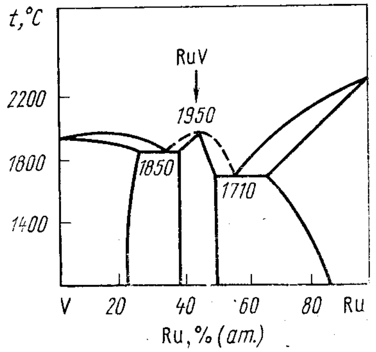



Рис. 5.66. Диаграмма состояния сплавов системы Ru—V

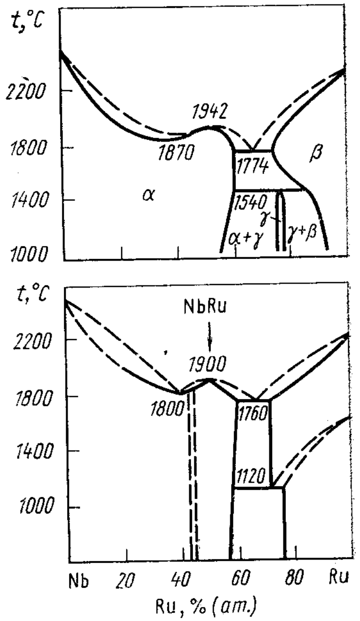



Рис. 5.67. Диаграмма состояния сплавов системы Ru—Nb

табл. 5.7). $Ru_2Ge_3$ образуется по перитектической реакции при 1460 °С. RuGe плавится конгруэнтно при 1475 °С. Сообщалось о существовании $RuGe_2$, но возможно речь шла о $Ru_2Ge_3$.

*Ru—Sn*. При исследовании сплавов в литом и отожженном состояниях рентгеновским методом обнаружено три соединения: $Ru_2Sn_3$, $RuSn_2$ и $Ru_3Sn_7$ (см. табл. 5.7). Соединение $Ru_2Sn_3$ образуется по перитектической реакции, соединение $RuSn_2$— по перитектической реакции и ниже 700 °С распадается на $Ru_2Sn_3$ и $Ru_3Sn_7$. $Ru_3Sn_7$ плавится конгруэнтно, имеет значительную область гомогенности и находится в равновесии с Sn [367].

*Ru—Pb*. Ru и Pb не растворяются друг в друге и не образуют соединений [9, 340].

*Взаимодействие рутения с элементами V группы*

*Ru—V*. Диаграмма построена во всем интервале концентраций методами физико-химического анализа [9]. Максимальная растворимость V в Ru ~33 % (ат.), при 1000 °С она понижается до 13 % (ат.). Максимальная растворимость Ru в V ~28 % (ат.) и незначительно уменьшается с понижением температуры. Соединение RuV плавится конгруэнтно при ~1950±25 °С, область гомогенности соединения от 48 до 60 % (ат.) V. Соединение имеет слабоискаженную тетрагональную решетку типа CsCl [$a$=0,296, $c$=0,306 нм, $c/a$=1,03 при 58 % (ат.) V], имеются данные о существовании двух фаз: $\alpha'$ — в области 50 % (ат.) V в интервале температур 1100—1600 °С, $\alpha''$ — в области 53—76 % (ат.) V при 1500 °С. $\alpha'$ имеет тетрагональную искаженную структуру типа CsCl ($a$=0,2945, $c$=0,3128 нм, $c/a$=1,062), $\alpha''$-о. ц. к. — структуру типа CsCl [$a$=0,3 нм при 54 % (ат.) V и $a$=0,2998 нм при 75 % (ат.) V] [340]. Это возможно свидетельствует о полиморфном превращении соединения RuV. Между RuV и твердым раствором на основе ванадия, с одной сто-

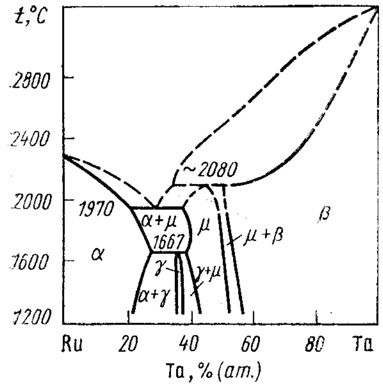



**Рис. 5.68. Диаграмма состояния сплавов системы Ru—Ta**

роны, и твердым раствором на основе рутения, с другой стороны, происходит эвтектическая реакция при 1850 и 1710 °С с эвтектическими точками 52,5 и 41 % (ат.) V соответственно. Положение фазовых областей подтверждено диаграммами состав — свойство (рис. 5.66) [9].

*Ru—Nb*. Диаграмма состояния приводится по данным [368] и является диаграммой эвтектического типа со значительной взаимной растворимостью компонентов. Эвтектическая точка при температуре 1774 °С 35 % (ат.) Ru. Промежуточная γ-фаза образуется по перитектоидной реакции при 1540 °С и 25 % (ат.) Nb. $Ru_3Nb$ имеет гексагональную решетку ($a$=0,2750, $c$=0,4418 нм, $c/a$=1,607). Максимальная растворимость Nb в Ru 29 % (ат.), Ru в Nb 58 % (ат.), по данным [369]. (рис. 5.67). В сплавах с содержанием 42—60 % (ат.) Nb обнаружено мартенситное превращение. Вблизи эквиатомного состава превращения происходят по двухступенчатому механизму. Высокотемпературная модификация фазы RuNb имеет структуру CsCl, которая при охлаждении превращается в тетрагональную искаженную фазу β′, при дальнейшем охлаждении переходящую в орторомбическую фазу β″ [370, 371]. Предполагается возможность существования двухфазной области между твердым раствором на основе Nb и областью эквиатомных сплавов Ru с Nb [372]. По данным [373], в системе имеется соединение NbRu, конгруэнтно плавящееся при 1900 °С.

*Ru—Ta*. Диаграмма состояния характеризуется широкими областями твердых растворов на основе исходных компонентов. Максимальная растворимость Ta в Ru 28 % (ат.), Ru в Ta 45 % (ат.). Промежуточная γ-фаза образуется при 38 % (ат.) Ta и имеет тетрагональную или упорядоченную о. ц. к. структуру. μ-фаза существует в интервале 40—50 % (ат.) Ta и имеет упорядоченную о. ц. к. структуру (рис. 5.68) [376]. Исследования структуры, электросопротивления, магнитной восприимчивости показали, что сплавы, близкие к эквиатомному составу [50—52,3 % (ат.) Ta], претерпевают полиморфное превращение: CsCl→гранецентрированная тетрагональная — орторомбическая [375]. В работе [376] изучена богатая Ta часть диаграммы. Показано, что твердый раствор на основе Ta имеет о. ц. к. структуру до 20 % (ат.) Ru. При 30 % Ru структура упорядоченная кубическая (тип CsCl). При 40—45 % (ат.) Ru сплавы имеют тетрагональную решетку.

*ТАБЛИЦА 5.8*

ХИМИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, ОБРАЗУЕМЫЕ РУТЕНИЕМ С ЭЛЕМЕНТАМИ VB ГРУППЫ [9, 340]

| Соединение[1] | Структурный тип | Период решетки, нм | | |
|---|---|---|---|---|
| | | a | b | c |
| $Ru_2P$ | $Co_2P$ | 0,5902 | 0,3895 | 0,6896 |
| RuP | MnP | 0,5520 | 0,3168 | 0,6120 |
| $RuP_2$ | Марказитный | 0,5115 | 0,5888 | 0,2870 |
| | | 0,51173 | 0,58932 | 0,28711 |
| RuAs | MnP | 0,57±0,001 | 0,325±0,001 | 0,627±0,001 |
| $RuAs_2$ | Марказитный ($FeP_2$) | 0,541 | 0,617 | 0,296 |
| RuSb | — | 0,543 | 0,618 | 0,297 |
| $RuSb_2$ | Марказитный | 0,59524 | 0,66737 | 0,31803 |

[1] Сингония всех соединений ромбическая.



*Ru—P*. При взаимодействии Ru с P образуется три фосфорида рутения: $RuP_2$, RuP и $Ru_2P_3$, которые получены Майзелем [340]. Существование фосфидов указанной стехиометрии подтверждено с помощью рентгеновского фазового анализа [377]. Между моно- и дефосфидами обнаружена двухфазная область без смешиваемости. Монофосфид рутения получают методом прямого спекания порошков рутения и красного фосфора в соотношении 1 : 8 либо в эквивалентных количествах при температуре 650—680 °С в течение 34—68 ч, либо путем нагревания губки рутения с фосфором в тиглях из окиси кремния при 1000 °С. $Ru_2P$ получают при температуре выше 1000 °С в вакууме; методика получения $RuP_2$ описана в работе [378]. Параметры кристаллических структур соединений приведены в табл. 5.8.

*Ru—As*. В литературе имеются данные о существовании интерметаллических фаз RuAs и $RuAs_2$, структура которых приведена в табл. 5.8. В работе [379] указанные фазы изучены в отожженном при 700 °С состоянии. Диамагнитные свойства соединения $RuAs_2$ изучены в работе [380].

*Ru—Sb*. При взаимодействии обнаружено существование двух соединений: RuSb и $RuSb_2$. Соединения получены путем постепенного нагревания порошкообразных компонентов в эвакуированной ампуле до температуры плавления сурьмы. Микротвердость $RuSb_2$ 4200 МПа. Кристаллографические параметры фаз приведены в табл. 5.8. В богатой Sb части диаграммы состояния обнаружено существование эвтектоида или эвтектики [381].

*Ru—Bi*. В сплавах Ru, содержащих от 80 до 90 % (по массе) Bi, не обнаружено интерметаллических соединений [382]. Растворимость Ru в жидком Bi представлена ниже [383]:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| t, °С . . . . . . . . | 550 | 500 | 400 | 350 | 300 |
| Растворимость, % (ат.) . | 0,029 | 0,025 | 0,067 | 0,014 | 0,010 |

Соединение RuBi было получено под давлением при температуре 1500 °С. После закалки с 1000 °С фаза обнаруживает сверхпроводящие свойства, $T_к$=5,7 [384].

*Взаимодействие рутения с элементами VI группы*

*Ru—Cr*. Диаграмма состояния (рис. 5.69) построена во всем интервале концентраций [383, 384]. С повышением температуры растворимость Cr в Ru увеличивается от 46 % (ат.) при 900 °С до 52,5 % (ат.) при 1600 °С. Растворимость Ru в Cr увеличивается от 19 % (ат.) при 800 °С до 34 % (ат.) при 1600 °С. Эвтектическое равновесие существует в системе при 1610±10 °С и ~2,5 % (ат.) Cr. σ-фаза $RuCr_2$ имеет $a$=0,910, $c$=0,466 нм [384] и $a$=0,9076, $c$=0,4705 нм [385], образуется при 1600±10 °С и имеет интервал гомогенности ~2 % (ат.). $Cr_3Ru$ образуется при 780 °С и имеет кубическую решетку типа β-W и $a$=0,4673 нм. Методами рентгеновского и термического анализов подтверждено существование соединений $RuCr_2$ и $RuCr_3$, однако предполагается темпе-

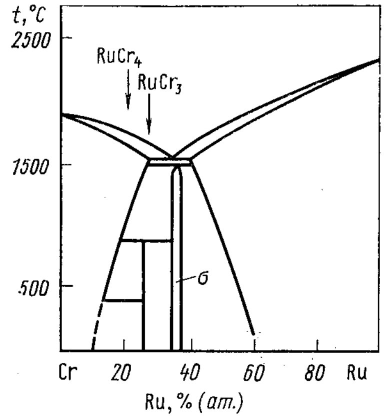



Рис. 5.69. Диаграмма состояния сплавов системы Ru—Cr

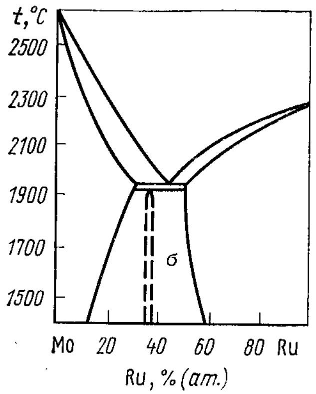



Рис. 5.70. Диаграмма состояния сплавов системы Ru—Mo

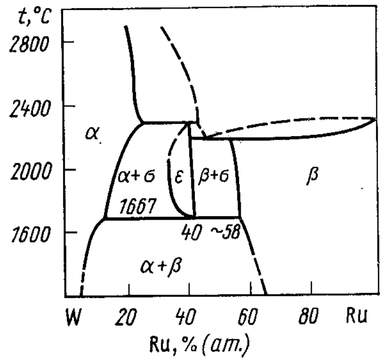



Рис. 5.71. Диаграмма состояния сплавов системы Ru—W

ратурный интервал существования соединения $RuCr_3$ от 750 до 1000 °C, а эвтектоидный распад σ-фазы при 800 °C. [385]. Существование соединения $RuCr_4$ не было подтверждено в работе [385].

*Ru—Mo*. Диаграмма состояния построена во всем интервале концентраций методами рентгеновского и микроскопического анализов (рис. 5.70) [386]. Максимальная растворимость Mo в Ru ~51 % (ат.). Растворимость Ru в Mo при температуре эвтектики ~30,5 % (ат), при 1500 °C ~13 % (ат.). Твердые растворы на основе исходных компонентов вступают в эвтектическое взаимодействие при температуре 1945 °C и содержании 41,6 % (ат.). Ru [386]. В более ранних работах эвтектика наблюдается при 1345 °C и 58,4 % (ат.) Ru [9].

В результате перитектоидной реакции между твердыми растворами на основе Ru и Mo при 1920±10 °C и 37±1 % (ат.) Ru образуется σ-фаза, имеющая тетрагональную решетку с параметрами $a$=0,95575, $c$=0,49346 нм. Сплавы в области σ-фазы обладают наиболее высокими значениями твердости. Сплав, содержащий 37,1 % (ат.) Ru, имеет максимальную температуру перехода в сверхпроводящее состояние 9,2 К [387].



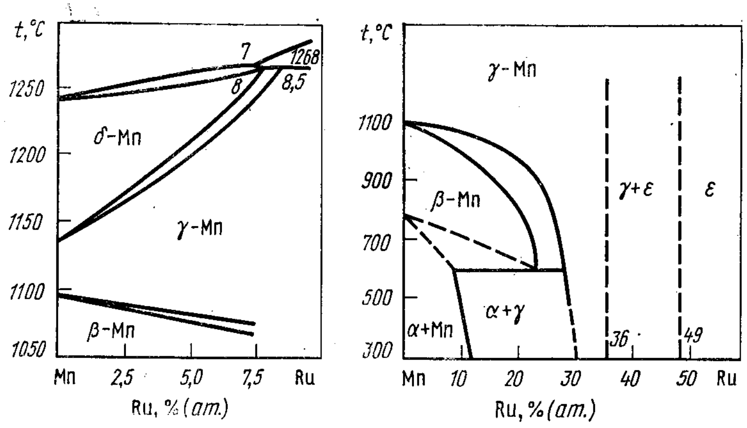



Рис. 5.72. Диаграмма состояния сплавов системы Ru—Mn

*Ru—W*. Диаграмма состояния во всем интервале концентраций (рис. 5.71) [388]. Растворимость W в Ru ~48 % (ат.) при 2200 °C, Ru в W ~23 % (ат.) при 2300 °C. Промежуточная σ-фаза образуется по перитектической реакции при температуре 2300 °C и эвтектоидно распадается при 1667 °C. Стехиометрический состав σ-фазы соответствует формуле $W_3Ru_2$. При 1700 °C σ-фаза имеет область гомогенности 4 % (ат.), а при 2117 °C — 8 % (ат.). σ-фаза имеет примитивную тетрагональную структуру типа β-U ($a$=0,955, $c$=0,496 нм) [389]. При температуре 2205 °C между твердым раствором на основе Ru и σ-фазой наблюдается эвтектическое равновесие. Эвтектическая точка ~55 % (ат.) W.

*Ru—O*. Систематических исследований системы не проводилось. Сведения об оксидах рутения приводятся в разд. 4, табл. 4.39.

*Ru—S*. Диаграмма состояния не изучалась, сведения о сульфидах рутения приводятся в разд. 4.12.4. Обнаружены следующие сульфиды рутения: $RuS_2$ с кубической решеткой типа пирита $FeS_2$ ($a$=0,5610±±0,0007 нм) и $Ru_9S_8$, образующийся при нагревании смеси из Ru и $RuS_2$ с серой при 950 °C. Выделен сульфид $Ru_2S_3 \cdot 2H_2O$ [378], который не переходит в безводное состояние [9, 340].

*Ru—Se*. Известно о существовании диселенида $RuS_2$ с кубической структурой типа пирита ($a$=0,5935±0,0001 нм). Соединение получено нагреванием смеси компонентов в вакууме при 1200 °C. Соединение диамагнитно [9, 340].

*Ru—Te*. Известно о существовании соединения $RuTe_2$, которое образуется при 850 °C после нагрева в течение двух часов смеси компонентов. $RuTe_2$ имеет кубическую структуру типа пирита ($a$=0,6377±±0,0001 нм). Предполагается температура плавления соединения между 400—600 °C. Свойства теллуридов приведены в разд. 4. [9, 340].

*Взаимодействие рутения с элементами VII группы*

*Ru—Mn*. Методами рентгеновского и металлографического анализа предварительно построена диаграмма состояния Ru—Mn до 1300 °C. Намечены границы фаз в твердом состоянии (рис. 5.72) [389]. Методами термического, рентгеновского и металлографического анализов для сплавов, богатых Mn, построена высокотемпературная часть диаграммы состояния [390]. δ-Mn образуется по перитектической реакции при

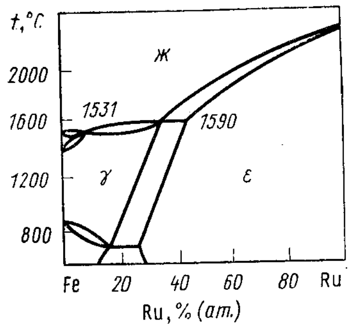



Рис. 5.73. Диаграмма состояния сплавов системы Ru—Fe

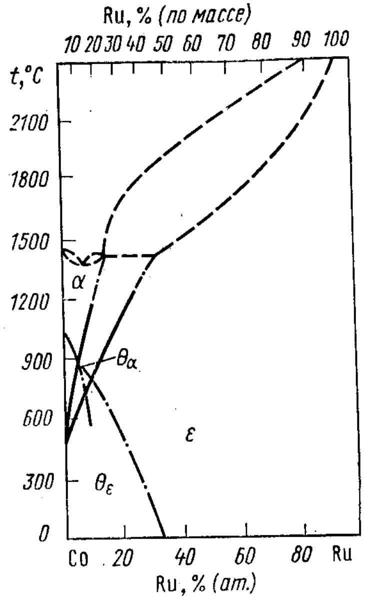



Рис. 5.74. Диаграмма состояния сплавов системы Ru—Co

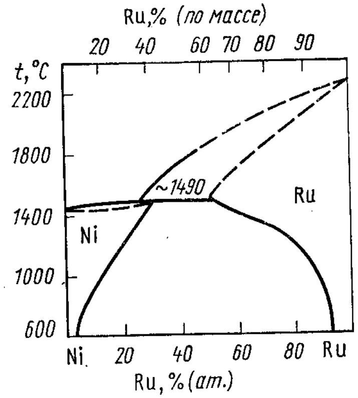



Рис. 5.75. Диаграмма состояния сплавов системы Ru—Ni

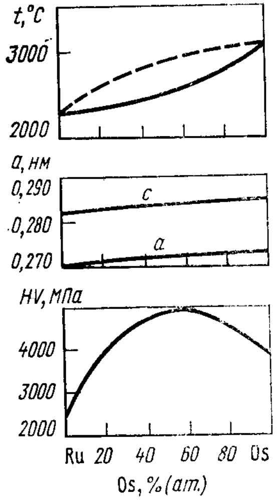



Рис. 5.76. Диаграмма состояния сплавов системы Ru—Os

1268 °C. Предельная растворимость Ru в δ-Mn ~8 % (ат.). Ru расширяет температурный интервал существования γ-Mn.

*Ru—Tc.* Диаграмма состояния характеризуется образованием непрерывного ряда твердых растворов с г. п. у. решеткой [9].



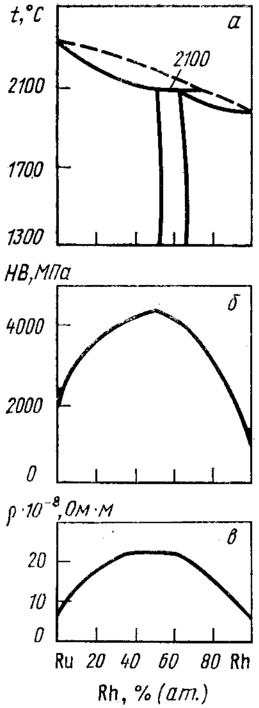



Рис. 5.77. Диаграмма состояния сплавов системы Ru—Rh

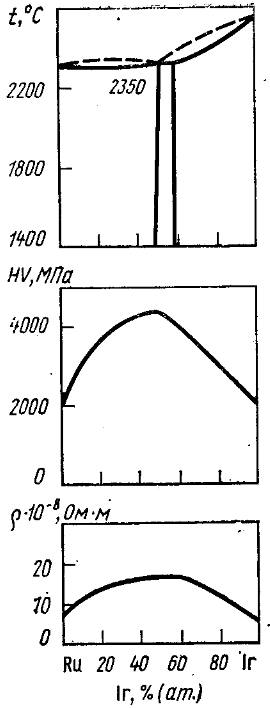



Рис. 5.78. Диаграмма состояния сплавов системы Ru—Ir

*Ru—Re.* Диаграмма построена во всем интервале концентраций методами металлографического и рентгеновского анализов, измерением температуры плавления и методами построения диаграммы состав — свойство. Диаграмма представляет собой непрерывный ряд твердых растворов [391].

*Взаимодействие рутения с элементами VIII группы*

*Ru—Fe.* Диаграмма состояния имеет широкие области твердых растворов на основе Ru и γ-Fe без промежуточных фаз. Растворимость Fe в Ru при 1590 °C ~64,5 % (ат.), Ru в Fe при той же температуре ~29,5 % (ат.). В δ-Fe при перитектической температуре 1536 °C растворяется 5,5 % (ат.) Ru. В α-Fe при эвтектоидной температуре 500 °C растворяется 4,8 % (ат.) Ru, а в Ru растворяется 76,5 % (ат.) Fe (рис. 5.73) [9, 340].

*Ru—Co.* Диаграмма состояния характеризуется непрерывным рядом твердых растворов на основе Ru и α-Co. Растворимость Ru в Co при 300 °C ~18 % (ат.). Перитектическая реакция протекает при 1450 °C и содержании 16 % (ат.) Ru (рис. 5.74) [340]. Рутений понижает температуру Кюри твердых растворов на основе α-Co и ε-Co.

*Ru—Ni.* Диаграмма состояния является простой диаграммой перитектического типа. Температура перитектики ~1490 °C (рис. 5.75) [392] (1550 °C по [393]). При температуре перитектики в Ru растворя-

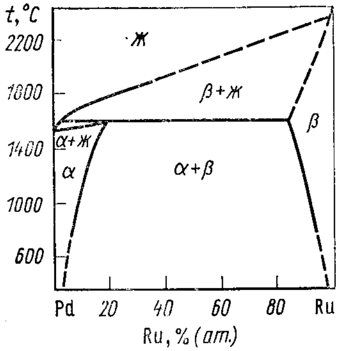



Рис. 5.79. Диаграмма состояния сплавов системы Ru—Pd

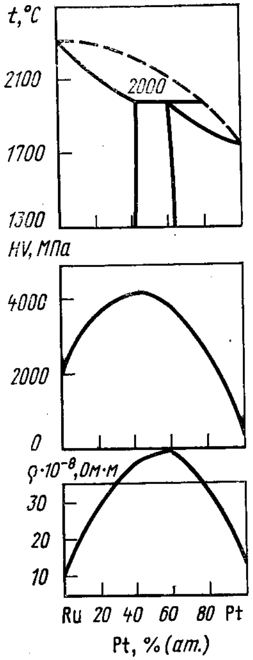



Рис. 5.80. Диаграмма состояния сплавов системы Ru—Pt

ется 48,7 % (ат.) Ni [392] (54 % (ат.) Ni [393]). При 600 °С Ru растворяет 7,2 % (ат.) Ni, растворимость Ru в Ni ~3,1 % (ат.). В работе [394] получены данные о растворимости Ru в Ni при 600 °С и Ni в Ru; она составляет ~30 % (ат.) в обоих случаях [394].

*Ru—Os.* Методами микроструктурного и рентгеновского анализов, измерением твердости и температур плавления построена диаграмма состояния во всем интервале концентраций [395]. Ru и Os во всем интервале концентраций образуют непрерывный ряд твердых растворов замещения. Изменение параметров решетки и твердости сплавов представлено на рис. 5.76.

*Ru—Rh* [9]. Методами микроструктурного и рентгеновского анализов, измерением температур плавления сплавов и измерением их твердости построена диаграмма состояния сплавов во всем интервале концентраций. Диаграмма перитектического типа с широкими областями твердых растворов на основе исходных компонентов. Растворимости Ru в Rh и Rh в Ru составляет ~38 и 50 % (ат.) соответственно. Измерение твердости и удельного электросопротивления сплавов подтвердило положение фазовых областей в этой системе (рис. 5.77).

*Ru—Ir.* Методами микроструктурного и рентгеновского анализов, измерением температур плавления сплавов, построением диаграмм состав — свойство построена диаграмма во всем интервале концентраций [396]. Диаграмма является простой, перитектического типа с широкими областями твердых растворов на основе исходных компонентов. Двухфазная область существует в интервале 44—48 % (ат.) Ru. По данным [332], двухфазная область при 2000 °С существует в интервале 48—54 % (ат.) Ru (рис. 5.78).



*Ru—Pd.* Диаграмма состояния является простой перитектического типа с двумя ограниченными твердыми растворами на основе исходных компонентов (рис. 5.79) [9]. Существование металлического соединения β-фазы бертолидного типа, обнаруженного Р. С. Поляковой и А. А. Рудницким металлографически, не было подтверждено рентгеновскими исследованиями.

*Ru—Pt.* Диаграмма состояния является простой перитектического типа с широкими областями твердых растворов без промежуточных фаз [396]. Максимальная растворимость Pt в Ru ~42 % (ат.), Ru в Pt ~42 % (ат.). По данным [397], растворимость Ru в Pt при 1900 °С 70 % (ат.), при 1000 °С — 62 % (ат.). Растворимость Pt в Ru около 20 % (ат.) и мало изменяется с температурой (рис. 5.80).

## 5.4. Двойные диаграммы состояния осмия

*Взаимодействие осмия с элементами I группы*

*Os—Cu.* Измерения электросопротивления богатых медью сплавов показали, что растворимость Os в Cu в твердом состоянии исчезающе мала [9].

*Взаимодейвтвие осмия с элементами II группы*

Os—Be. Методами оптического и рентгеновского анализов установлено существование соединения $Be_2Os$ [91,34 % (по массе) Os] и $Be_{17}Os_3$ с о. ц. к решеткой ($a$=1,1342 нм) [9].

*Os—Mg.* Известно об образовании эвтектики вблизи чистого магния [9].

*Взаимодействие осмия с элементами III группы*

*Os—Y.* Методами термического, микроструктурного и рентгеновского фазового анализов, а также с помощью диаграмм состав — свойство построена диаграмма состояния, представленная на рис. 5.81. В системе обнаружены два соединения $YOs_2$ и $Y_3Os$. Растворимость компонентов незначительна. Параметры решетки и тип структуры соединений представлены в табл. 5.9 [332].

*Os—Yb.* Методами термического, рентгеновского и металлографического анализов построена схематическая диаграмма состояния [398]. Наблюдалась несмешиваемость жидкого Yb с соединением $YbOs_2$. Тип кристаллической структуры и параметры решетки соединения $YbOs_2$ приведены в табл. 5.9, рис. 5.82.

*Os — Pr.* В системе наблюдается эвтектическое взаимодействие. Растворимость Os в β-Pr ~0,43 % (ат.), α-Pr ~0,2 % (ат.) (рис. 5.83).

При взаимодействии Os со Sc, Y, РЗМ образуются соединения $ROs_2$ — Лавес-фаза, а также соединения типа $R_3Os$. Типы структур и параметры решетки соединений приведены в табл. 5.9.

*Os — B, Al, Ga.* В этих системах известны соединения, параметры решетки которых представлены в табл. 5.10 [9, 332].

*Взаимодействие осмия с актиноидами*

*Os — Th.* Методами металлографического и рентгеновского анализов построена диаграмма состояний (рис. 5.84) [9]. Растворимость Os в Th при 1000 °С составляет 1 % (ат.). В системе обнаружены соединения: $Th_7Os_3$ (структура типа $Th_7Fe_3$, $a$=1,0031, $c$=0,6296 нм), $ThOs_2$ (структура типа $MgCu_2$, $a$=0,7705 нм), $ThOs_x$ [при 40 % (ат.) Os]. Между $Th_7Os_3$ и Th образуется эвтектика при 13±1 % (ат.) Os. $ThOs_2$ образует эвтектику с Os при 85±1 % (ат.) Os.

*Os — U.* Методами металлографического анализа и измерением температур плавления построена диаграмма во всем интервале концентраций (рис. 5.85) [332]. Растворимость U в твердом Os менее 1 % (ат.),

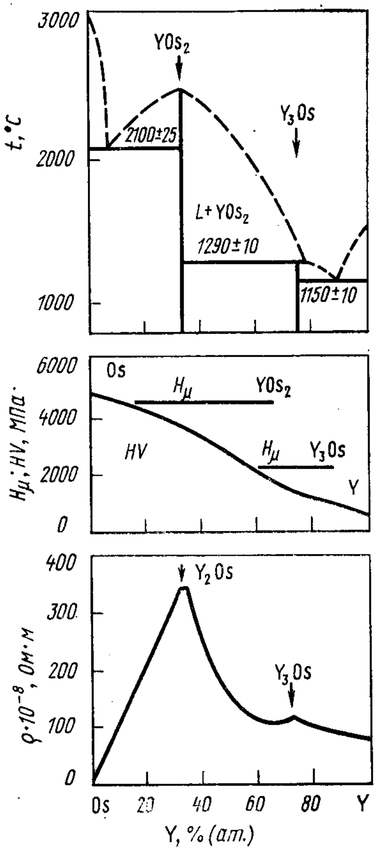



Рис. 5.81. Диаграмма состояния и диаграмма состав—свойства системы Os—Y

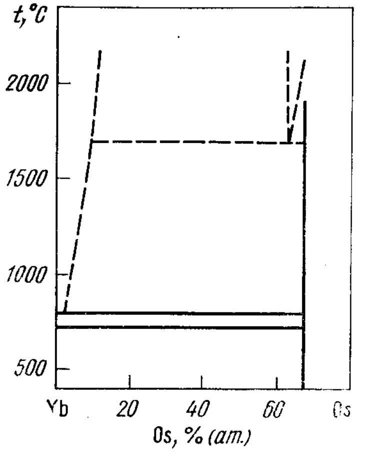



Рис. 5.82. Диаграммы состояния сплавов системы Os—Yb

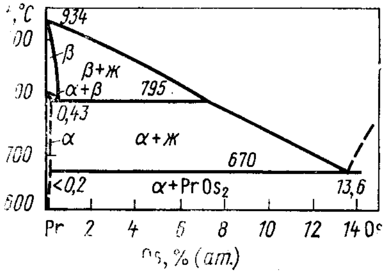



Рис. 5.83. Диаграмма состояния сплавов системы Os—Pr

а Os в U 0,5 % (ат.). В системе известны соединения $UOs_2$, $U_5Os_4$, $U_2Os$, $U_3Os$. Соединение $UOs_2$ имеет структуру типа $MgCu_2$.

*Взаимодействие осмия с элементами IV группы*

*Os—Ti.* Методами металлографического, рентгенографического, дифференциально-термического анализов построена диаграмма состояния во всем интервале концентраций. Максимальная растворимость Ti в Os 22 % (ат.). Максимальная растворимость Os в β-Ti ~23 % (ат.), в α-Ti ~1 % (ат.) при 600 °C.

В системе образуется соединение TiOs со структурой типа CsCl, период решетки которого увеличивается с повышением содержания Ti от 0,308 до 0,312 нм. Соединение имеет область гомогенности ~10 % (ат.) Ti. При 2100 °C и 35 % (ат.) Ti наблюдается эвтектическая реакция (рис. 5.86). Os стабилизирует β-фазу Ti и резко снижает температуру $\beta \rightleftarrows \alpha$ превращения.



*ТАБЛИЦА 5.9*

СОЕДИНЕНИЯ В СИСТЕМАХ ОСМИЯ СО СКАНДИЕМ, ИТТРИЕМ, РЗМ [9]

| Соединение | Тип структуры | Параметры решетки, нм | | |
|---|---|---|---|---|
| | | *a* | *b* | *c* |
| $ScOs_2$ | $MgZn_2$ | 0,5179 | — | 0,8484 |
| $YOs_2$ | $MgZn_2$ | 0,5307 | — | 0,8786 |
| $LaOs_2$ | $MgCu_2$ | 0,7737 | — | — |
| | $MgZn_2$ [106] | 0,5420 | — | 0,900 |
| $CeOs_2$ | $MgCu_2$ | 0,7593 | — | — |
| $PrOs_2$ | $MgZn_2$ | 0,5370 | — | 0,8960 |
| $SmOs_2$ | $MgZn_2$ | 0,5336 | — | 0,8879 |
| $NdOs_2$ | $MgZn_2$ | 0,5368 | — | 0,8926 |
| $GdOs_2$ | $MgZn_2$ | 0,5319 | — | 0,8838 |
| $TbOs_2$ | $MgZn_2$ | 0,5319 | — | 0,8826 |
| $DyOs_2$ | $MgZn_2$ | 0,5303 | — | 0,8779 |
| $HoOs_2$ | $MgZn_2$ | 0,5300 | — | 0,876 |
| $ErOs_2$ | $MgZn_2$ | 0,5231 | — | 0,8775 |
| $TmOs_2$ | $MgZn_2$ | 0,5424 | — | 0,8808 |
| $YbOs_2$ | $MgZn_2$ | 0,5244 | — | 0,8626 |
| $LuOs_2$ | $MgZn_2$ | 0,5254 | — | 0,8661 |
| $La_3Os$ | $Fe_3C$ [107] | 0,7530 | 0,9919 | 0,6597 |
| $Pr_3Os$ | $Fe_3C$ | 0,7452 | 0,9610 | 0,6457 |
| $Nd_3Os$ | $Fe_3C$ | 0,7438 | 0,9522 | 0,6427 |
| $Sm_3Os$ | $Fe_3C$ | 0,7419 | 0,9365 | 0,6372 |
| $Gd_3Os$ | $Fe_3C$ | 0,7406 | 0,9210 | 0,6337 |
| $Tb_3Os$ | $Fe_3C$ | 0,7368 | 0,9123 | 0,6286 |
| $Dy_3Os$ | $Fe_3C$ | 0,7347 | 0,9064 | 0,6254 |
| $Ho_3Os$ | $Fe_3C$ | 0,7340 | 0,8985 | 0,6222 |
| $Er_3Os$ | $Fe_3C$ | 0,7340 | 0,8927 | 0,6183 |
| $Y_3Os$ | $Fe_3C$ | 0,7425 | 0,9132 | 0,6337 |

*Os — Zr.* Методами металлографического, рентгеновского фазового и дифференциально-термического анализов, а также измерением температуры начала плавления сплавов построена диаграмма состояния во всем интервале концентраций [402].

*ТАБЛИЦА 5.10*

СОЕДИНЕНИЯ В СИСТЕМАХ ОСМИЯ С БОРОМ, АЛЮМИНИЕМ И ГАЛЛИЕМ

| Соединения | Тип структуры или пространственная группа | Параметры решетки, нм | | |
|---|---|---|---|---|
| | | *a* | *b* | *c* |
| $OsB_2$ | *Pmmn* | 0,4684 | 0,2872 | 0,4076 |
| $Os_2B_5$ | $W_2B_5$ | 0,46832 | 0,28717 | 0,40761 |
| | | 0,291 | — | 1,291 |
| $Os_2Al_3$ | $Au_2Nb_3$ | 0,311 | — | 1,416 |
| OsAl | CsCl | 0,3006 | — | — |
| $OsAl_2$ | $MoSi_2$ | 0,316 | — | 0,838 |
| $Os_4Al_{13}$ | $Fe_4Al_{13}$ | 1,764 | 0,4228 | 0,7773, $\beta = 115,15°$ |
| $OsGa_3$ | $CoGa_3$ | 0,649 | — | 0,674 |

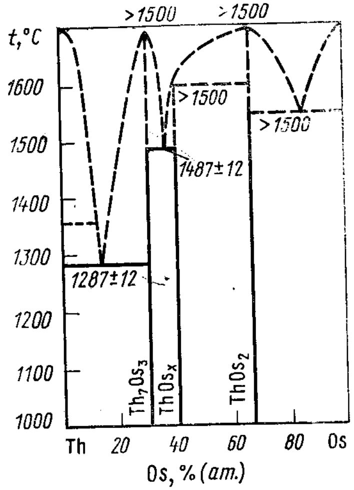



Рис. 5.84. Диаграмма состояния сплавов системы Os—Th

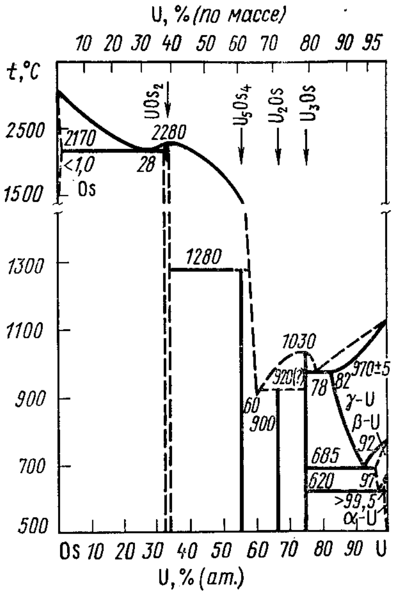



Рис. 5.85. Диаграмма состояния сплавов системы Os—U

В системе подтверждено существование трех промежуточных фаз на основе соединений $Zr_{11}Os_4$, ZrOs, $ZrOs_2$. Тип структуры и параметры решетки соединений приведены в табл. 5.11. Соединение $ZrOs_2$ при температурах выше 1700 °С имеет область гомогенности. Os стабилизирует твердый раствор на основе β-Zr (рис. 5.87). Растворимость Os в β-Zr при эвтектической температуре 1270 °С ~14 % (ат.), в α-Zr <1 % (ат.) при 500 °С [403].

*Os—Hf*. В системе обнаружено два соединения HfOs и $HfOs_2$, параметры решетки которых приводятся в табл. 5.11. Рентгеновские исследования монокристалла HfOs позволили обнаружить мартенситное превращение в интервале температур от —120 до +20 °С [9].

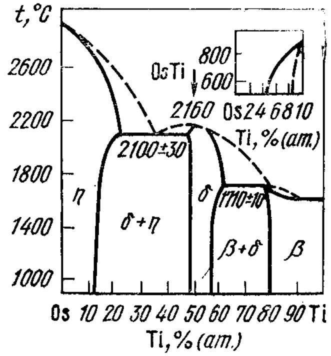



Рис. 5.86. Диаграмма состояния сплавов системы Os—Ti

*ТАБЛИЦА 5.11*

СОЕДИНЕНИЯ В СИСТЕМАХ ОСМИЯ С ТИТАНОМ, ЦИРКОНИЕМ, ГАФНИЕМ [9]

| Соединение | Тип структуры | Параметры решетки, нм | |
|---|---|---|---|
| | | *a* | *c* |
| TiOs | CsCl | 0,308—0,312 | — |
| $Zr_{11}Os_4$ | Г. ц. к. | 1,3428 | — |
| ZrOs | CsCl | 0,326 | — |
| $ZrOs_2$ | $MgZn_2$ | 0,5219 | 0,8538 |
| HfOs | CsCl | 0,3239 | — |
| $HfOs_2$ | $MgZn_2$ | 0,5184 | 0,8468 |



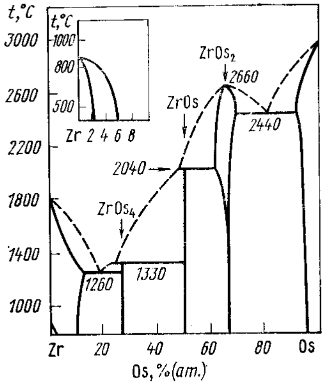



Рис. 5.87. Диаграмма состояния сплавов системы Os—Zr

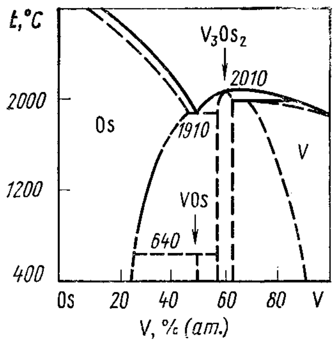



Рис. 5.88. Диаграмма состояния сплавов системы Os—V

*Os—Si*. В системе обнаружено четыре химических соединения OsSi, $OsSi_2$, $Os_2Si_3$ и $OsSi_3$. Сплавы со стороны Os плавятся при температуре выше 1960 °С. Эвтектика со стороны Si наблюдается при температуре 1360 °С. Параметры решетки соединений приведены в табл. 5.12 [9].

*Os — Ge*. В системе обнаружено соединение $OsGe_2$ [9].

*Os — Sn*. Компоненты практически нерастворимы и не образуют промежуточных фаз [9].

*Взаимодействие осмия с элементами V группы*

*Os—V*. Методами металлографического, рентгеновского и термического анализов построена диаграмма состояния во всем интервале концентраций (рис. 5.88). Максимальная растворимость V в Os 46 % (ат.) при эвтектической температуре. Максимальная растворимость Os в V 31 % (ат.). Соединение VOs образуется по перитектоидной реакции при 640 °С. Соединение $V_3Os_2$ образуется из расплава при 2140 °С. Параметры решеток соединений приведены в табл. 5.13 [9].

*Os — Nb*. Методами микроскопического, рентгеновского и микрорентгеноспектрального анализов построена диаграмма во всем интервале концентраций (рис. 5.89) [9]. Растворимость Nb в Os при 2270 °С

*ТАБЛИЦА 5.12*

СОЕДИНЕНИЯ В СИСТЕМАХ ОСМИЯ С КРЕМНИЕМ, ГЕРМАНИЕМ [9]

| Соединение | Тип структуры | Параметры решетки, нм | | |
|---|---|---|---|---|
| | | *a* | *b* | *c* |
| OsSi | Модификация FeSi | 0,4279 | — | — |
| $OsSi_2$ | $OsGe_2$ | 0,877 | 0,300 | 0,738; β = 118° 30′ |
| $Os_2Si_3$ | $Ru_2Si_3$ | 1,115 | — | 0,8962 |
| $OsSi_3$ | Не определен | — | — | — |
| $OsGe_2$ | — | 0,8995 | 0,3094 | 0,7685; β = 119° 10′ |

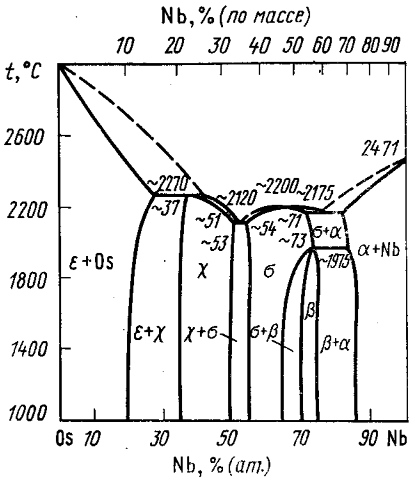



Рис. 5.89. Диаграмма состояния сплавов системы Os—Nb

~27 % (ат.). Растворимость Os в Nb при 2175 °C ~19 % (ат.), а при 1975 °C ~17 % (ат.).

В системе наблюдались 3 фазы, имеющие значительные области гомогенности: χ-фаза [35—50 % (ат.) Nb], σ-фаза [55—73 % (ат.) Nb при 1975 °C и до 65 % (ат.) Nb при понижении температуры], β-фаза [70,5—75,0 % (ат.) Nb]. Кристаллическая структура фаз приведена в табл. 5.13.

Периоды решетки твердых растворов на основе Nb изменяются от 0,3233 до 0,3263 нм, а на основе Os: *a* от 0,2752 до 0,2762 нм, *c* от 0,4368 до 0,4415 нм, $c/a = 1{,}587 \div 1{,}598$.

*Os — Ta.* Методами металлографического, рентгеновского, микрорентгеноструктурного анализов и измерением температуры плавления построена диаграмма состояний во всем интервале концентраций (рис. 5.90).

Имеются данные о растворимости при температуре 2200 °C: 22 % (ат.) Ta в Os и 14 % (ат.) Os в Ta. В системе две промежуточные фазы γ и σ. Параметры решетки фаз приведены в табл. 5.13.

*Os — P, As, Sb, Bi.* Соединения и параметры их решеток приводятся в табл. 5.13.

Соединений Os с Bi не обнаружено и растворимость Os в Bi исчезающе мала.

*Взаимодействие осмия с элементами VI группы*

*Os — Cr.* Методами дифференциально-термического, микроскопического и рентгеноструктурного анализов построена диаграмма состояния во всем интервале концентраций (рис. 5.91) [332].

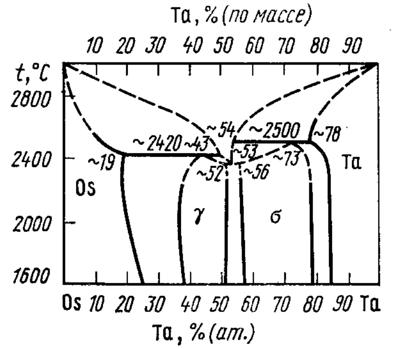



Рис. 5.90. Диаграмма состояния сплавов системы Os—Ta

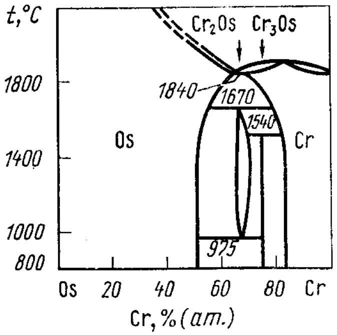



Рис. 5.91. Диаграмма состояния сплавов системы Os—Cr



ТАБЛИЦА 5.13

СОЕДИНЕНИЯ В СИСТЕМАХ ОСМИЯ С ЭЛЕМЕНТАМИ V ГРУППЫ

| Соединение | Тип структуры | Параметры решетки, нм | | |
|---|---|---|---|---|
| | | *a* | *b* | *c* |
| | | *Os—V* | | |
| VOs | *A*15 | 0,48095 | — | — |
| $V_3Os_2$ | *B*2 | 0,30078 | — | — |
| | | *Os—Nb* | | |
| χ-фаза (35—50 % Nb) | α-Mn | 0,9661—0,9776′ | — | — |
| σ-фаза (55—73 % Nb) | β-U | 0,9820—0,9897 | — | 0,5050—0,5083 ($c/a$) = 0,51 |
| β-фаза (70,5 — 75 % Nb) | $Cr_3Si$ | 0,5118→0,5135 | — | — |
| | | *Os—Ta* | | |
| σ-фаза (50 ат. %) | β-U | 0,991 | — | 0,510 |
| γ-фаза (25 % Ta) | α-Mn | 0,9689 | — | — |
| γ-фаза (34 % Ta) | α-Mn | 0,9659 | — | — |
| | | *Os—P, As, Sb* | | |
| $OsP_2$ | — | 0,5098 | 0,5898 | 0,2918 |
| $OsAs_2$ | — | 0,541 | 0,619 | 0,301 |
| $OsSb_2$ | Ромб. | 0,5924 | 0,6666 | 0,3202 |
| $OsSb_2$ | Лоллингитная | 0,6694 | 0,5937 | 0,3210 |

Растворимость Cr в Os ~50 % (ат.), Os в Cr ~18 % (ат.) в интервале температур 1000—1500 °C. Соединение $Cr_3Os$ образуется по перитектоидной реакции при температуре 1540 °C. Соединение имеет температуру перехода в сверхпроводящее состояние 4,03 K. Соединение $Cr_2Os$ (σ-фаза) образуется по перитектоидной реакции при 1670 °C и распадается по эвтектической реакции при 975 °C. Область гомогенности соединения ~5 % (ат.). Имеются данные [9] об образовании σ-фазы из расплава и большей области ее гомогенности. Параметры кристаллической структуры фаз приведены в табл. 5.14.

*Os — Mo.* Методами рентгеновского и металлографического анализов построена диаграмма состояния во всем интервале концентраций (рис. 5.92) [332]. Максимальная растворимость Os в Mo ~19,5 % (ат.). Максимальная растворимость Mo в Os 52 % (ат.) и 39 % (ат.) при 1000 °C. Эвтектика между твердым раствором на основе Mo и σ-фазой образуется при 2380 °C и 20,5 % (ат.) Os. Промежуточная фаза $Mo_3Os$ существует в интервале 24—25,5 % (ат.) Os, σ-фаза образуется по перитектической реакции. В интервале 2200—1000 °C σ-фаза существует в интервале от 30 до 39 % (ат.) Os. Параметры решеток промежуточных фаз приведены в табл. 5.14.

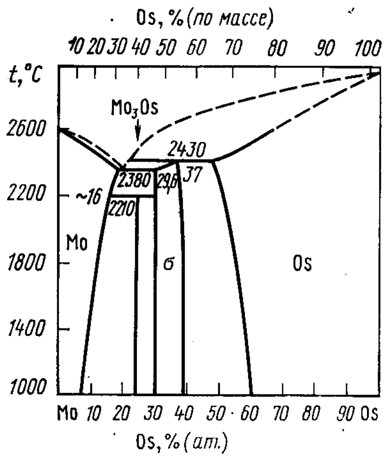



Рис. 5.92. Диаграмма состояния сплавов системы Os—Mo

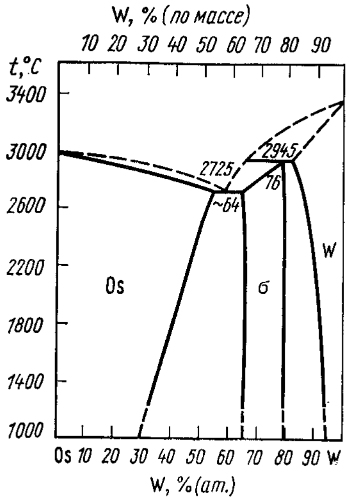



Рис. 5.93. Диаграмма состояния сплавов системы Os—W

*Os — W.* Методами рентгеновского и металлографического анализов построена диаграмма состояния во всем интервале концентраций (рис. 5.93). Максимальная растворимость W в Os ~54 %, Os в W ~18,5 %. В системе обнаружено образование одной промежуточной σ-фазы в интервале концентраций 65—80 % (ат.) W. Имеются данные о другом интервале существования σ-фазы [50—75 % (ат.) W], а также о существовании фазы при 25 % (ат.) W после отжига при 1000 °С. Параметры σ-фазы приведены в табл. 5.14 [9].

*Os — S, Se, Te.* Известно об образовании соединений типа $OsR_2$ с кубической решеткой типа пирита $FeS_2$. Параметры (*a*) соединений: $OsS_2$ — 0,565; $OsSe_2$ — 0,5945; $OsTe_2$ — 0,6382 нм [9].

*ТАБЛИЦА 5.14*

СОЕДИНЕНИЯ ОСМИЯ С ХРОМОМ, МОЛИБДЕНОМ И ВОЛЬФРАМОМ

| Соединение | Тип структуры | Периоды решетки, нм | |
|---|---|---|---|
| | | *a* | *b* |
| $Cr_3Os$ | β-W | 0,4677 | — |
| | | 0,4684 | — |
| $Cr_2Os$ (σ-фаза) | β-U | 0,9107 | 0,4696 |
| $Mo_3Os$ (24,5 % Os) | — | 0,49712 | — |
| $Cr_2Os$ (σ-фаза) | β-U | 0,904 | 0,460 |
| $Mo_3Os$ (25 % Os) | — | 0,49693 | — |
| σ-фаза (30 % Os) | Тетр. | 0,9632 | 0,4950 |
| (37,5 % Os) | | 0,9613 | 0,4935 |
| WOs [σ-фаза; 65—80 % (ат.) W] | β-U | 0,9625→0,9670 | 0,4975→0,5015 |



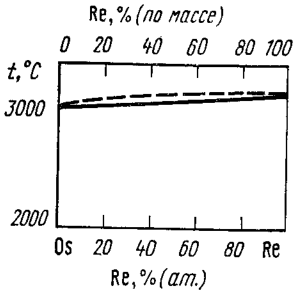



Рис. 5.94. Диаграмма состояния сплавов системы Os—Re

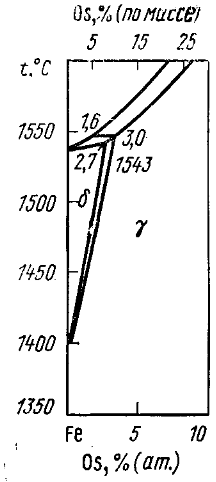



Рис. 5.95. Диаграмма состояния сплавов системы Os—Fe

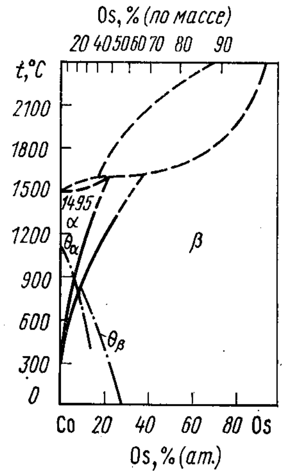



Рис. 5.96. Диаграмма состояния сплавов системы Os—Co

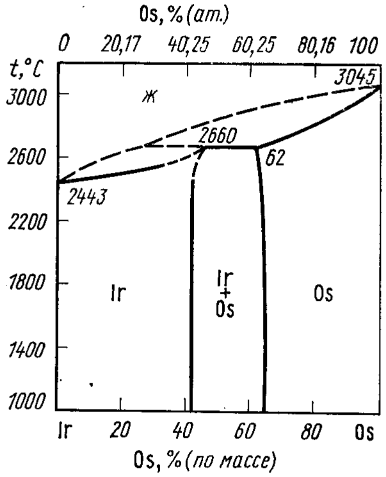



Рис. 5.97. Диаграмма состояния сплавов системы Os—Ir

*Взаимодействие осмия с элементами VII группы*

*Os — Mn.* О взаимодействии данных нет.

*Os — Tc.* На основании рентгеновской металлографии сплавов, полученных последовательным разбавлением и закалкой от 700 °С, установлена полная взаимная растворимость компонентов [9].

*Os — Re.* Методами микроструктурного и рентгеновского анализов, измерением твердости и температур плавления сплавов построена диаграмма состояния во всем интервале концентраций, которая и представляет собой непрерывный ряд твердых растворов (рис. 5.94) [9].

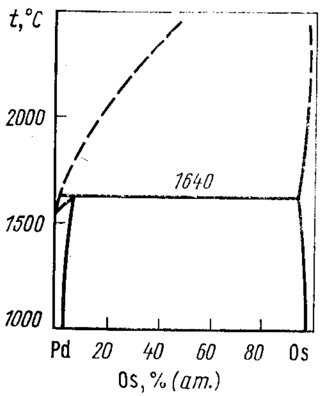



Рис. 5.98. Диаграмма состояния сплавов системы Os—Pd

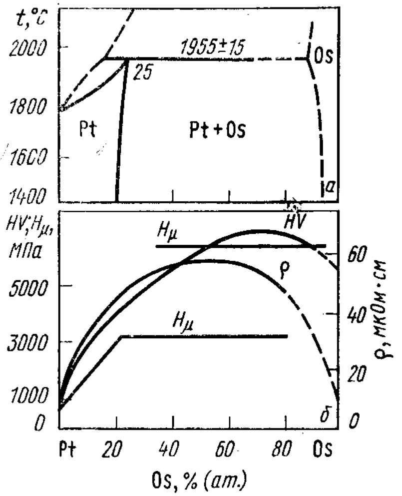



Рис. 5.99. Диаграмма состояния (*а*) и диаграмма состав — свойство (*б*) системы Os—Pt

*Взаимодействие осмия с элементами VIII группы*

*Os — Fe*. Термический анализ сплавов, богатых железом, показал, что ликвидус повышается до перитектической реакции (рис. 5.95) [332].

*Os — Co* [404]. Измерением периода решетки и микроскопическим исследованием установлено, что α-Co и Os образуют непрерывные ряды твердых растворов. Установлен широкий интервал кристаллизации твердых растворов на основе β-Co. Определены температуры Кюри α- и β-фаз (рис. 5.96).

*Os — Ni*. Диаграмма состояния является простой без промежуточных фаз перитектического типа. В Ni растворяется до 15 % (по массе) Os, в Os— 16 % (по массе) Ni. Растворимость Os в Ni при 1200 °С 25 % (по массе). На границе растворимости температура Кюри Ni составляет 100 °С [9].

*Os — Ir*. Методами металлографического, пирометрического и рентгеновского анализов построена диаграмма состояния [332]. Диаграмма состояния — простая, перитектического типа. Взаимная растворимость компонентов в твердом состоянии мало изменяется с температурой (рис. 5.97).

*Os—Rh*. Система Os—Rh не построена.

*Os — Pd*. Методами микроструктурного и рентгеновского анализов, измерением температур плавления сплавов и методом построения диаграмм состав — свойство построена диаграмма состояния во всем интервале концентраций [9]. Химических соединений в системе не обнаружено. Максимальная растворимость Os в Pd 1,1 % (ат.), В 2 % (по массе) Os растворяется не более 3 % (по массе) Pd. Рентгеновский анализ и измерение свойств сплавов подтвердили положение фазовых областей в системе. Механические свойства сплавов Pd с Os приведены в работе [9] (рис. 5.98).

*Os — Pt*. В системе существует ограниченная взаимная растворимость компонентов без промежуточных фаз. Растворимость Os в Pt менее 20 % (ат.), Pt в Os менее 11 % (ат.) [9]. Часть диаграммы состояния и диаграмм состав — свойство, по данным Л. И. Вороновой с соавторами, представлена на рис. 5.99.



## 5.5. Двойные диаграммы состояния родия

*Взаимодействие родия с элементами I группы*

*Rh — Li*. Известно о существовании соединения с упорядоченной гексагональной структурой $a=0{,}2649$, $c=0{,}4359$ нм [9].

*Rh — Cu*. Методами металлографического и рентгеновского анализов литых и отожженных образцов построена диаграмма состояния во всем интервале концентраций (рис. 5.100). При температуре 1200 °С Cu и Rh образуют непрерывный ряд твердых растворов, который при понижении температуры расслаивается на два твердых раствора на основе Cu и Rh. При 1000 °С область расслоения находится в интервале 35—75 % (ат.) Rh, а при 600 °С в интервале 23—93 % (ат.) Rh [9].

*Взаимодействие родия с элементами II группы*

*Rh—Be*. Известно о существовании соединений BeRh и $Be_{6,6}Rh$ (гексагональная структура, $a=0{,}4191$, $c=1{,}0886$ нм, $c/a=2{,}597$) [9].

*Rh— Mg*. Известно о существовании соединений MgRh со структурой CsCl ($a=0{,}3099$ нм) и $Mg_5Rh_2$ со структурой типа $Al_5Co_2$ [$a=0{,}8554$, $c=0{,}8028$ нм или $a=0{,}8515$, $c=0{,}8016$ нм при 74,7 % (ат.) Mg]. Интервал существования фазы возможного состава $Mg_5Rh_2$ 71,5—74,7 % (ат.) Mg.

*Rh — Ca, Sr, Ba*. В системах обнаружены Лавес-фазы типа $MgCu_2$. Соединения имеют следующие параметры *a*: $CaRh_2$ — 0,7525, $SrRh_2$ — 0,7695, $BaRh_2$ — 0,7852 нм. Соединения сверхпроводящие и имеют $T_к=6{,}4$; 6,2; 6,0 К соответственно. В системе Rh — Sr при сепарации расплава с 17 % (ат.) Sr при 1600 °С получено г. ц. к. соединение ($a=1{,}00$ нм) с неизвестным типом решетки [9].

*Rh—Zn, Cd*. В системах предполагается существование соединений $Rh_5Zn_{21}$ и $Rh_5Cd_{21}$ со структурой γ-латуни [9].

*Rh—Hg*. Обнаружены соединения $RhHg_5$, $RhHg_{4,63}$ и $RhHg_2$. $RhHg_5$ образуется по перитектической реакции при температуре ~560 °С. $RhHg_{4,63}$ и $RhHg_2$ образуются по перитектическим реакциям при температурах 415 и 320 °С соответственно. $RhHg_2$ имеет тетрагональную решетку типа $PtHg_2$ ($a=0{,}455$, $c=0{,}299$ нм). Взаимная растворимость компонентов незначительна [9].

*Взаимодействие родия с элементами III группы*

*Rh—РЗМ*. Построены диаграммы состояния Rh—La, Rh—Nd, Rh—Gd и схематически Rh—Yb. При взаимодействии родия с РЗМ характерно образование ряда химических соединений. Взаимная растворимость компонентов незначительна [9].

*Rh—La*. В системе образуются соединения $La_2Rh_7$, $LaRh_3$, $LaRh_2$, LaRh, $La_5Rh_4$, $La_4Rh_5$, $La_5Rh_3$, $La_3Rh$ (рис. 5.101) [9]. Соединения $La_2Rh_7$, $LaRh_3$ и $LaRh_2$ обладают

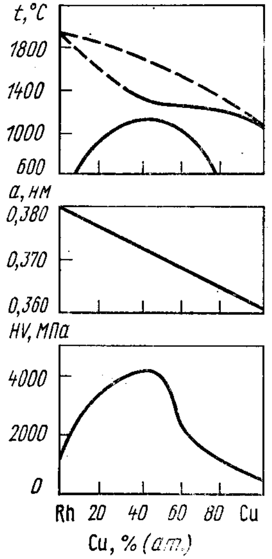



Рис. 5.100. Диаграмма состояния сплавов системы Rh—Cu

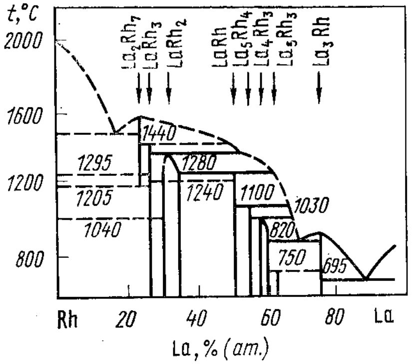



Рис. 5.101. Диаграмма состояния сплавов системы Rh—La

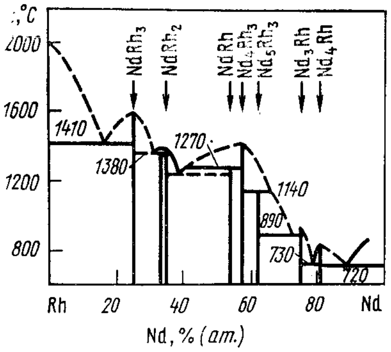



Рис. 5.102. Диаграмма состояния сплавов системы Rh—Nd

полиморфизмом, температура полиморфных превращений 1295, 1040, 1240 °С соответственно. Параметры соединений приведены в табл. 5.15—5.17.

*Rh—Nd.* В системе обнаружено семь соединений $NdRh_3$, $NdRh_2$, $Nd_4Rh_3$, $Nd_3Rh$, $Nd_4Rh$, $NdRh$, $Nd_5Rh_3$ (рис. 5.102) [9]. Параметры соединений приведены в табл. 5.15—5.17. Соединение $Nd_5Rh_3$ обладает полиморфизмом. Взаимная растворимость компонентов незначительна.

*Rh—Gd.* Методами дифференциально-термического, микроскопического и рентгеновского анализов построена диаграмма состояния во всем интервале концентраций. Подтверждено существование девяти соединений: $Gd_3Rh$, $Gd_7Rh_3$, $Gd_5Rh_3$, $Gd_3Rh_2$, $Gd_4Rh_3$, $GdRh_3$, $GdRh$, $GdRh_2$, $GdRh_5$ (рис. 5.103) [399]. Взаимная растворимость компонентов незначительна.

*Rh—Er.* Методами дифференциально-термического, рентгено-фазового и металлографического анализов построена диаграмма состояния во всем интервале концентраций (рис. 5.104) [405]. В системе обнаружены следующие соединения: $Er_3Rh$, $Er_7Rh_3$, $Er_5Rh_3$, высоко- и низкотемпературные модификации $Er_3Rh_2$, $ErRh$, $ErRh_2$, $ErRh_5$. Типы кристаллических структур и параметры изученных соединений приводятся в табл. 5.15—5.17.

*Rh—Yb.* Установлено существование соединения вблизи состава $YbRh_5$, полученное при большой скорости охлаждения; при понижении температуры оно распадается на $YbRh_2$ и Rh. Схематическая диаграмма состояния представлена в работе [400].

При взаимодействии родия с РЗМ характерно образование девяти типов химических соединений [330]: $РЗМ_4Rh$ — структурный тип $Fe_3C$ в системах с Sm и Nd; $РЗМ_3Rh$ — структурный тип $Th_7Fe_3$ в системах с Ce, La, Nd и структурный тип $Fe_3C$ в системах с Gd, Tb, Dy, Y, Er; $РЗМ_7Rh_3$ — структурный тип $Th_7Fe_3$ в системах с Sm, Gd, Tb, Y, Dy, Er; $РЗМ_5Rh_3$ — структурный тип $La_5Rh_3$ в системах Ce, Sm, Gd и структурный тип $Er_5Rh_3$ в системах с Sm, Gd, Y, Dy; $РЗМ_5Rh_2$ — структурный тип $Er_3Rh_2$ в системах с Gd, Tb, Y, Dy; $РЗМ_4Rh_3$ — структурный тип $Nd_4Rh_3$ и $La_5Rh_4$ в системах с Ce, Sm, Gd; РЗМRh — структурный тип CrB в системах с La, Nd и структурный тип CsCl в системах с Sm, Gd, Tb, Y, Sc, Dy, Er, Ho; $РЗМRh_2$ — структурный тип $MgCu_2$ во всех системах; $РЗМRh_3$ — структурный тип $Cu_3Au$ в системах с Ce, Sc и структурный тип $CeNi_3$ в системах с Sm, Gd, Y, La, Nd.



*ТАБЛИЦА 5.15*

СОЕДИНЕНИЯ РОДИЯ С РЗМ С КУБИЧЕСКОЙ РЕШЕТКОЙ

| Соединение | *a*, нм | Соединение | *a*, нм |
|---|---|---|---|
| *Тип $MgCu_2$* | | *Тип CsCl* | |
| | | ScRh | 0,3206 |
| $YRh_2$ | 0,7488 | YRh | 0,3407 |
| | 0,7498—0,7465 | SmRh | 0,3464 |
| $LaRh_2$ | 0,7646 | GdRh | 0,3440 |
| $CeRh_2$ | 0,7538 | TbRh | 0,3417 |
| | 0,7547—0,7534 | DyRh | 0,3403 |
| $PrRh_2$ | 0,7575 | HoRh | 0,3388 |
| $NdRh_2$ | 0,7564 | EuRh | 0,3364 |
| $SmRh_2$ | 0,7539—0,7492 | | 0,3372 |
| $GdRh_2$ | 0,7514—0,7470 | TmRh | 0,3358 |
| $TbRh_2$ | 0,7401—0,7452 | LuRh | 0,3332 |
| $DyRh_2$ | 0,7483 | | 0,3525 |
| | 0,7488—0,7428 | *Тип $Cu_3Au$* | |
| $HoRh_2$ | 0,7426 | $ScRh_3$ | 0,3300 |
| $EuRh_2$ | 0,7444 | $CeRh_3$ | 0,4012 |
| $TmRh_2$ | 0,7416 | *Тип $Eu_5Ir_3$* | |
| $YbRh_2$ | 0,7432 | $Ce_5Rh_5$ (В) | 1,5850 |
| $LuRh_2$ | 0,7416 | $Dy_5Rh_3$ (Н) | 1,530 |

Примечание. В — высокотемпературная модификация, Н — низкотемпературная модификация.

*ТАБЛИЦА 5.16*

СОЕДИНЕНИЯ РОДИЯ С РЗМ С ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ РЕШЕТКОЙ

| Соединение | *a*, нм | *c*, нм | Соединение | *a*, нм | *c*, нм |
|---|---|---|---|---|---|
| *Тип $Th_7Fe_3$* | | | *Тип $CeNi_3$* | | |
| | | | $LaRh_3$ (Н) | 0,5305 | 1,759 |
| $V_7Rh_3$ | 0,9793 | 0,6196 | $NdRh_3$ | 0,5282 | 1,752 |
| | 0,9775 | 0,6190 | $SmRh_3$ (Н) | 0,5255 | 1,746 |
| $La_7Rh_3$ | 1,0145 | 0,6434 | $GdRh_3$ (Н) | 0,5235 | 1,740 |
| $La_3Rh$ | 1,0200 | 0,6500 | $YRh_3$ (Н) | 0,5230 | 1,738 |
| $Ce_3Rh$ | 1,0005 | 0,6356 | | | |
| $Nd_3Rh$ | 1,0030 | 0,6336 | *Тип $Mn_5Si_3$* | | |
| $Gd_7Rh_3$ | 0,9840 | 0,6120 | | | |
| $Eu_7Rh_3$ | 0,9643 | 0,6070 | $Gd_5Rh_3$ (В) | 0,8244 | 0,6455 |
| $Sm_7Rh_3$ | 0,9903 | 0,6248 | $Tb_5Rh_3$ (В) | 0,8176 | 0,6385 |
| $Tb_7Rh_3$ | 0,9788 | 0,6175 | $Dy_5Rh_3$ (В) | 0,8152 | 0,6288 |
| $Dy_7Rh_3$ | 0,9740 | 0,6135 | $Er_5Rh_3$ (В) | 0,8084 | 0,6306 |
| | | | $Er_5Rh_3$ | 0,8122 | 0,6259 |

| Соединение | *a*, нм | *c*, нм | Соединение | *a*, нм | *c*, нм |
|---|---|---|---|---|---|
| *Тип* $CaZn_5$ | | | *Тип* $Ce_2Ni_7$ | | |
| $GdRh_5$ (B) | 0,5168 | 0,4306 | $La_2Rh_7$ ($B_1$) | 0,5296 | 2,613 |
| $YRh_5$ (B) | 0,5141 | 0,4294 | *Тип* $Gd_2Co_7$ | | |
| $DyRh_5$ (B) | 0,5144 | 0,4294 | $La_2Rh_7$ ($B_2$) | 0,5333 | 3,946 |
| $TbRh_5$ (B) | 0,5134 | 0,4290 | *Тип* $PuNi_3$ | | |
| $ErRh_5$ (B) | 0,5118 | 0,4292 | $LaRh_3$ (B) | 0,5326 | 2,646 |

Примечание. В, Н — высоко- и низкотемпературные модификации соответственно.

ТАБЛИЦА 5.17

СОЕДИНЕНИЯ РОДИЯ С РЗМ С ОРТОРОМБИЧЕСКОЙ РЕШЕТКОЙ

| Соединение | *a*, нм | *b*, нм | *c*, нм |
|---|---|---|---|
| *Тип* $La_3Rh$ | | | |
| $La_3Rh$ | 1,501 | 1,050 | 1,334 |
| $Nd_3Rh$ | 1,466 | 1,038 | 1,313 |
| *Тип CrB* | | | |
| LaRh | 0,3986 | 1,1144 | 0,4245 |
| CeRh | 0,3852 | 1,0986 | 0,4152 |
| PrRh | 0,3905 | 1,0910 | 0,4210 |
| NdRh | 0,3890 | 1,0839 | 0,4247 |
| *Тип* $Fe_3C$ | | | |
| $Y_3Rh$ | 0,7138 | 0,9438 | 0,6319 |
| $Nd_4Rh$ | 0,7258 | 0,9840 | 0,6431 |
| $Gd_3Rh$ | 0,7195 | 0,9540 | 0,6328 |
| $Er_3Rh$ | 0,7075 | 0,9235 | 0,6218 |
| $Sm_4Rh$ | 0,7245 | 0,9675 | 0,6368 |
| $Tb_3Rh$ | 0,7156 | 0,9505 | 0,6308 |
| DyRh | 0,7142 | 0,9397 | 0,6276 |
| *Тип* $Cd_5Si_4$, *орторомбическая* | | | |
| $Ce_5Rh_4$ | 0,7434 | 1,486 | 0,7604 |
| $La_5Rh_4$ | 0,7597 | 1,509 | 0,7735 |
| $Nd_5Rh_4$ | 0,7396 | 1,481 | 0,7645 |





| Соединение | *a*, нм | *b*, нм | *c*, нм |
|---|---|---|---|
| $Nd_5Rh_4^*$ | 0,7443 | 1,482 | 0,7597 |
| $Sm_5Rh_4^{**}$ | 0,7335 | 1,467 | 0,7557 |
| $Sm_5Rh_4^*$ | 0,7380 | 1,463 | 0,7560 |
| $Gd_5Rh_4^{**}$ | 0,7343 | 1,453 | 0,7527 |

* В литом состоянии. ** В отожженном состоянии.

*Rh—B*. Известно о существовании соединений $Rh_2B$ с орторомбической структурой типа $Ni_2Si$ ($a=0{,}745$, $b=0{,}543$, $c=0{,}399$ нм), $RhB_{1\sim1}$ с гексагональной структурой типа NiAs ($a=0{,}330$, $c=0{,}422$ нм) и $Rh_7B_3$ с гексагональной структурой типа $Th_3Fe_7$ ($a=0{,}747$, $c=0{,}4777$ нм) [9]. Предложен вид диаграммы состояния на основании анализа данных работы [401] (рис. 5.105).

*Rh—Al*. Установлено существование соединений RhAl, $Rh_2Al_5$, $Rh_2Al_9$. Соединение RhAl имеет структуру типа CsCl, интервал гомогенности около 7 % (ат.), $a=0{,}2968\div0{,}2980$ нм. $Rh_2Al_5$ имеет структуру типа $Co_2Al_5$ ($a=0{,}7889$, $c=0{,}7853$ нм). $Rh_2Al_9$ изоморфно $Co_2Al_9$ ($a=0{,}6352$, $b=0{,}6428$, $c=0{,}8721$ нм, $\beta=94°81'$). Имеются сведения о наличии соединения $Rh_3Al$, существующего при температурах ниже 550 °С, а также о соединениях $RhAl_{3+x}$ и $RhAl_{2,6}$. В системе наблюдается эвтектическое взаимодействие со стороны исходных компонентов при

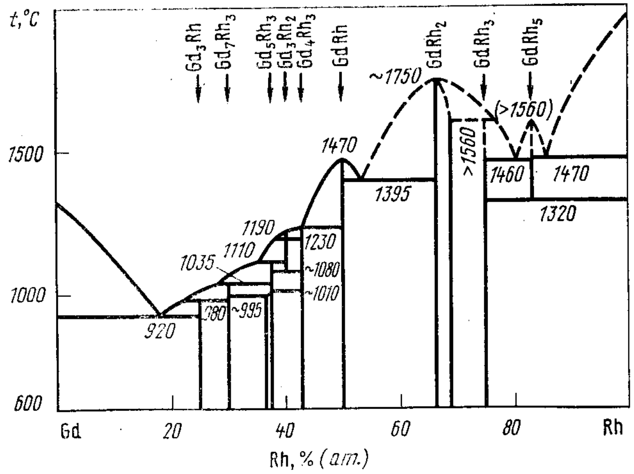



Рис. 5.103. Диаграмма состояния сплавов системы Rh—Gd

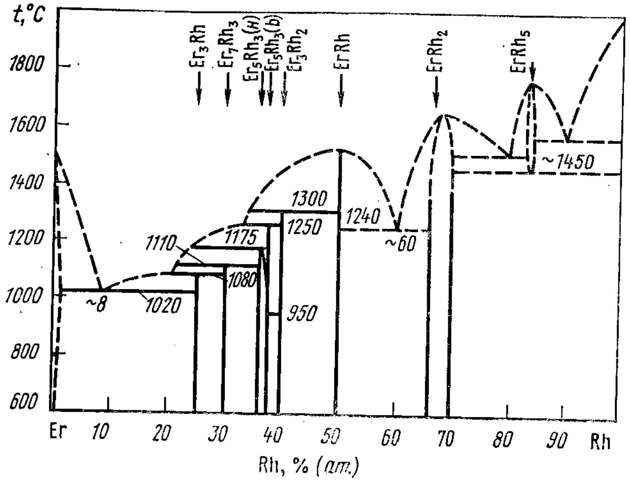



Рис. 5.104. Диаграмма состояния сплавов системы Rh—Er

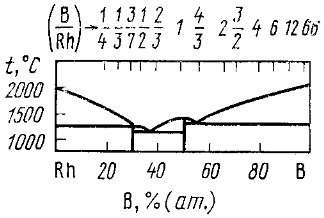



Рис. 5.105. Диаграмма состояния сплавов системы Rh—B

~25 и 99,3 % (ат.) Al. Температура эвтектики со стороны алюминия 657,5 °C.

*Rh—Ga, In.* Известно о соединениях $RhGa_3$ ($a$=0,648, $c$=0,655 нм, $c/a$=1,01) и $RhIn_3$ ($a$=0,701, $c$=0,715 нм, $c/a$=1,02), изоморфных $CoG_3$, а также о соединениях RhGa ($a$=0,301 нм) и RhIn ($a$=0,320 нм) со структурой CsCl [9].

*Rh—Th.* Методами металлографического, рентгеновского и дифференциально-термического анализов литых и отожженных образцов построена диаграмма состояния во всем интервале концентраций (рис. 5.106). Систему исследовали в температурном интервале 1000—1500 °C. Выше 1500 °C фазовые границы не определены. Взаимная растворимость элементов менее 1 % (ат.). В системе обнаружено семь соединений: $Th_7Rh_3$, ThRh, $ThRh_3$, $Th_3Rh_4$, $Th_3Rh_5$, $ThRh_2$, $ThRh_5$. Установленные параметры кристаллических решеток для: $Th_7Rh_3$ (тип $Th_7Fe_3$) $a$=1,0031, $c$=0,6287 нм; ThRh (тип CrB, ромбическая) $a$=0,3866, $b$=1,124, $c$=0,4220 нм. $ThRh_2$ высокотемпературная модификация, структурный тип $Ni_2Zn$, $a$=0,4629, $c$=0,5849 нм. Для низкотемпературной модификации параметры не определяли. Для $ThRh_3$ (тип $Cu_3Au$) $a$=0,4148 нм.

*Rh—U.* Методами микроструктурного, рентгеновского и термического анализов построена диаграмма состояния во всем интервале концентраций [407] (рис. 5.107). Максимальная растворимость Rh в γ-, β-, α-U достигает 8; 1,5; 0,2 % (ат.) соответственно. При 1393 °C в Rh растворяется ~3 % (ат.) U. В системе обнаружено четыре интерметаллических соединения: $U_4Rh_3$, $U_3Rh_4$, $U_3Rh_5$, $URh_3$. Установлены параметры структуры соединения $URh_3$ ($AuCu_3$), $a$=0,3992 нм.

*Rh—Pu.* В системе обнаружено семь соединений: $PuRh_3$, PuRh, $PuRh_2$, $Pu_3Rh_4$, $Pu_5Rh_4$, $Pu_5Rh_3$, $Pu_2Rh$. Растворимость Rh в ε-Pu



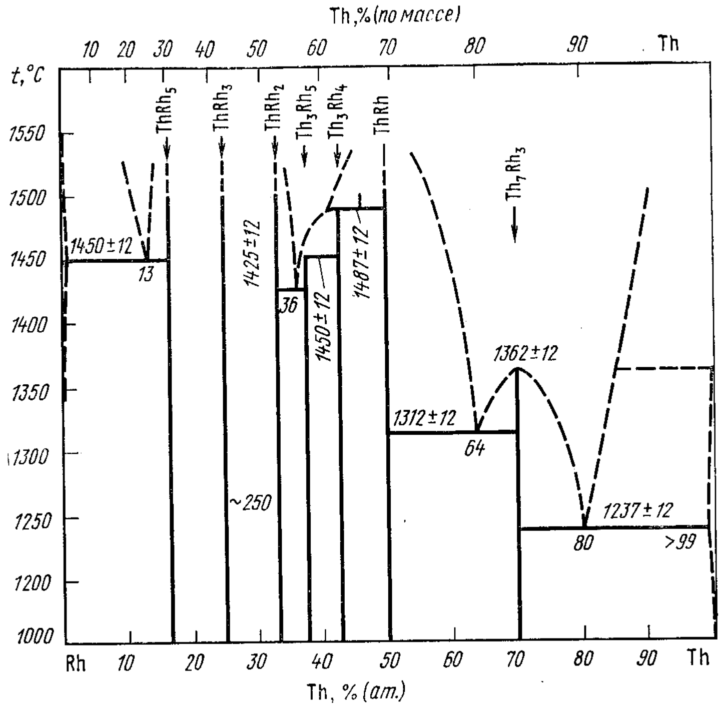



Рис. 5.106. Диаграмма состояния сплавов системы Rh—Th

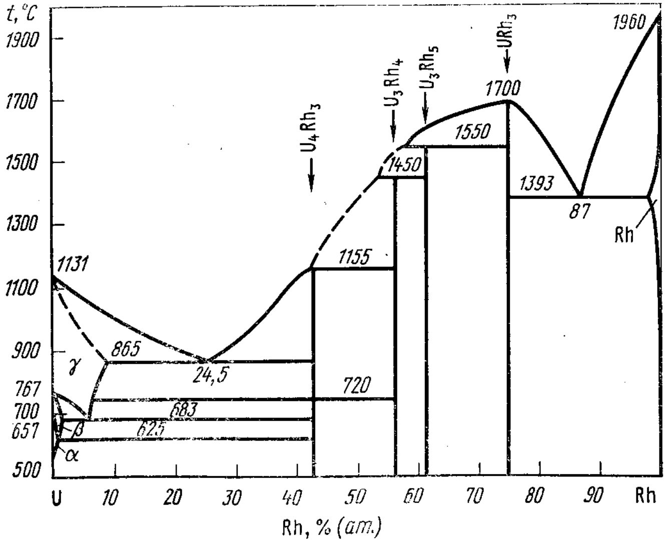



Рис. 5.107. Диаграмма состояния сплавов системы Rh—U

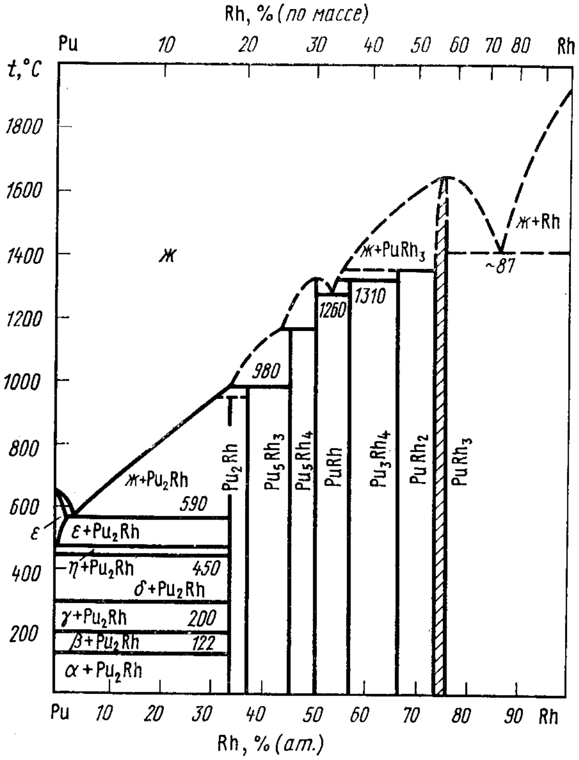



Рис. 5.108. Диаграмма состояния сплавов системы Rh—Pu

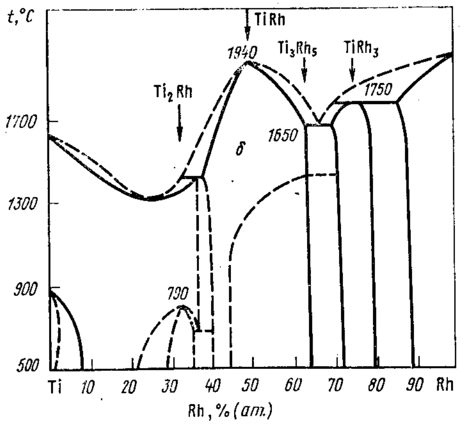



Рис. 5.109. Диаграмма состояния сплавов системы Rh—Ti



~2 % (ат.); растворимость Pu в Rh не превышает 2 % (ат.). Кристаллические структуры установлены для соединений $PuRh_2$ и $PuRh_3$. $PuRh_2$ имеет структуру типа $MgCu_2$, $a$=0,7488 нм. $PuRh_3$ имеет структуру типа $AuCu_3$ и параметры его решетки меняются в области гомогенности от 0,4009 до 0,4040 нм (рис.5.108) [351].

*Взаимодействие родия с элементами IV группы*

*Rh—Ti.* Методами металлографического, рентгеновского и диффузионно-термического анализов построена диаграмма состояния во всем интервале концентраций [408]. Предел растворимости Rh в α-Ti 2—3 % (ат.), в β-Ti 35—37 % (ат.). Максимальная растворимость Ti в Rh 14 % (ат.). По данным [409], взаимная растворимость элементов ниже. При 1280 °C растворимость Rh в β-Ti 25 % (ат.), при 600 °C растворимость Rh в α-Ti 0,075 % (ат.). Растворимость Ti в Rh при 1730 °C ~16 % (ат.).

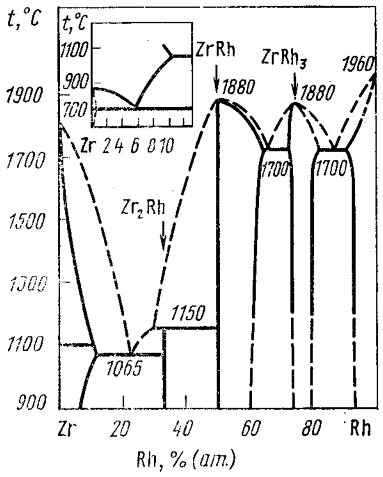



Рис. 5.110. Диаграмма состояния сплавов системы Rh—Zr

По данным различных работ, в системе существуют следующие соединения: $Ti_2Rh$, $Ti_3Rh_5$, $TiRh_3$ и ряд структур в области, близкой к эквиатомному составу: TiRh, $Ti_3Rh_5$, $TiRh_3$, $Ti_2Rh$, $TiRh_5$, $Ti_3Rh$ [409], $Ti_2Rh$, TiRh, $TiRh_3$ ($Ti_3Rh_5$) [408]. Диаграмма состояния приведена (рис. 5.109) по данным работы [408]. Наличие ряда структур в области соединения TiRh, полученных авторами [410], возможно связано с полиморфизмом этого соединения. Высокотемпературная модификация TiRh имеет структурный тип CsCl, $a$=0,3114 нм. Вблизи эквиатомного состава наблюдались структуры: типа CuAu при 50 % Rh ($a$=0,417, $c$=0,3354 нм, $c/a$=0,8); при 57 % Rh ($a$=0,411, $c$=0,336 нм; $c/a$=0,82); типа NbRu ($a$=0,415, $b$=0,411, $c$=0,340 нм); моноклинная ($a$=0,296, $b$=0,286, $c$=0,341 нм, β=90°37′); тетрагональная искаженная типа CsCl ($a$=0,2735, $c$=0,3679 нм).

Область гомогенности TiRh при 1500 °C 40—63 % (ат.) Rh (по данным В. Еременко, Т. Штепы) и 42,5—55 % (ат.) Rh [409]. $Ti_2Rh$ имеет структуру типа $Zr_2Cu$ ($a$=0,306, $c$=0,981 нм, $c/a$=3,21). Соединение $Ti_3Rh_5$ имеет структуру типа $Ge_3Rh_5$ ($a$=0,536, $b$=1,042, $c$=0,408 нм). Соединение $TiRh_3$ имеет область гомогенности ~7 % (ат.), структуру типа $Cu_3Au$, $a$=0,3822 нм.

*Rh—Zr.* Система построена методами металлографического, рентгеновского и дифференциально-термического анализов и измерения температуры начала плавления сплавов [402]. В системе обнаружено три соединения: $Zr_2Rh$, ZrRh, $ZrRh_3$. Фаза ZrRh претерпевает превращение в твердом состоянии, вероятнее всего полиморфное (~380 °C). $ZrRh_3$ имеет структуру типа $Cu_3Au$ ($a$=0,3926 нм), ZrRh имеет структуру типа CsCl ($a$=0,3260 нм), $Zr_2Rh$ имеет структуру типа $CuAl_2$ ($a$=0,64937, $c$=0,56058 нм, $c/a$=0,863, рис. 5.110).

Растворимость Rh в β-Zr при температуре эвтектики 11 % (ат.), в α-Zr незначительна [<1 % (ат.)]. Rh стабилизирует твердый раствор на основе β-Zr.

*Rh—Hf*. При изучении [9] сплавов системы рентгеновским методом обнаружено ряд соединений со структурами следующих типов: $Hf_2Rh$ со структурой $Ti_2Ni$ ($a$=1,23 нм); $Hf_2Rh_3$ со структурой $AuCu$ ($a$=0,435, $c$=0,3451 нм); $Hf_3Rh_5$ со структурой $Ge_3Rh_5$ ($a$=0,558, $b$=1,073, $c$=0,425 нм); $HfRh_3$ со структурой $Cu_3Au$ ($a$=0,3912 нм).

В области эквиатомного состава, вероятно, существует широкая область твердых растворов на основе HfRh, претерпевающая полиморфное превращение мартенситного типа. В этой области установлены соединения со структурами следующих типов: HfRh со структурой ZrIr и HfRh; $HfRh_{1+}$ со структурой CsCl ($a$=0,3227 нм); $Hf_{48}Rh_{52}$ со структурой CsCl ($a$=0,3248 нм); $Hf_{46}Rh_{54}$ и $Hf_{45}Rh_{55}$ с тетрагональной искаженной структурой типа CsCl ($a$=0,326, $c$=0,315 и $a$=0,312; $c$=0,341 нм соответственно); $Hf_{42}Rh_{58}$ со структурой типа NbRu ($a$=0,4392, $b$=0,4306, $c$=0,3470 нм).

*Rh—Si*. Методом высокотемпературной металлографии установлена температура эвтектики со стороны Rh (1389 °C) [9, 332, 335]. Растворимость Si в Rh практически отсутствует. В системе установлены соединения $Rh_2Si$, $Rh_5Si_3$, $Rh_3Si_2$. По данным [332], существование модификаций RhSi сомнительно, так как получение образцов для исследований не исключало загрязнения их примесями внедрения. Параметры структур соединений приводятся в табл. 5.18.

*Rh—Ge*. По данным металлографического, рентгеновского и термического анализов частично построена диаграмма состояния системы [335]. В системе обнаружены соединения: $Rh_3Ge_4$, RhGe, $Rh_5Ge_3$, $Rh_2Ge$.

*ТАБЛИЦА 5.18*

СОЕДИНЕНИЯ РОДИЯ С КРЕМНИЕМ, ГЕРМАНИЕМ, ОЛОВОМ, СВИНЦОМ

| Соединение | Тип структуры | $a$, нм | $b$, нм | $c$, нм | $c/a$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $Rh_2Si$ | Ромб. | 0,541 | 0,393 | 0,738 | — |
| $Rh_5Si_3$ | » | 0,531 | 1,012 | 0,390 | — |
| $Rh_3Si_2$ | Гекс. | 1,185 | — | 0,362 | — |
| $Rh_3Si_2$(B) | » | 0,394 | — | 0,5047 | — |
| RhSi (B) | MnP | 0,636 | 0,553 | 0,306 | — |
| RhSi (H) | FeSi | 0,4675 | — | — | — |
| $Rh_2Ge$ | $Rh_2B$ | 0,544 | 0,757 | 0,400 | — |
| $Rh_5Ge_3$ | $Rh_5Si_3$ | 0,542 | 1,032 | 0,396 | |
| RhGe | MnP | 0,570 | 0,648 | 0,325 | — |
| $Rh_3Ge_4$ | Тетр. | 0,57 | — | 1,000 | — |
| $Rh_2Sn$ | $CoSi_2$ | 0,820 | 0,552 | 0,422 | — |
| $Rh_3Sn_2$ | NiAs | 0,4338-0,4340 | — | 0,5544-0,5553 | 1,278-1,279 |
| RhSn | FeSi | 0,5131 | — | — | — |
| $RhSn_2$ (B) | CuAl | 0,6412 | — | 0,5655 | 0,882 |
| $RhSn_2$ (H) | Тетр. | 0,6380 | — | 1,788 | — |
| | $CoGe_2$ | 0,6332 | 0,6332 | 1,199 | — |
| $Rh_3Pb_2$ | NiAs | 0,433 | — | 0,564 | — |
| RhPb | CoSn | 0,5678 | — | 0,4428 | — |
| $Rh_5Pb_7$ | Орторомб. | 0,984 | 0,571 | 2,653 | — |
| $RhPb_2$ | $CuAl_2$ | 0,6674 | — | 0,5831 | — |

Примечание. В и Н — высоко- и низкотемпературная модификация соответственно.



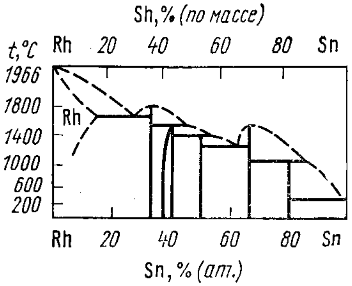



Рис. 5.111. Диаграмма состояния сплавов системы Rh—Sn

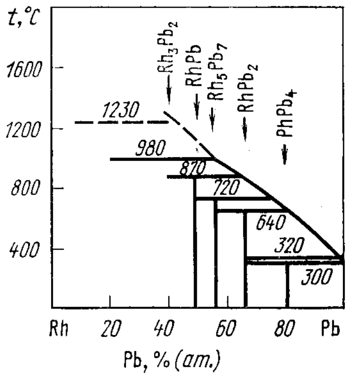



Рис. 5.112. Диаграмма состояния сплавов системы Rh—Pb

Взаимная растворимость компонентов незначительна. Параметры указанных соединений приведены в табл. 5.18. Указывалось на существование электронного соединеня $Rh_{17}Ge_{22}$ с тетрагональной решеткой ($a$=0,5604, $c$=7,845 нм).

*Rh—Sn*. Построена схема диаграммы состояния (рис. 5.111) [335]. В системе наблюдается образование области твердых растворов на основе Rh. Установленные параметры кристаллических структур соединений приводятся в табл. 5.18. Пределы гомогенности соединения $Rh_3Sn_2$ ориентировочно оценены 37,5—40,5 % (ат.) Sn.

*Rh—Pb*. Методами рентгеновского микроструктурного и термического анализов частично построена диаграмма состояния (рис. 5.112) [411]. В системе обнаружены пять соединений: $Rh_3Pb_2$, RhPb, $Rh_5Pb_7$, $RhPb_2$, $RhPb_4$. Параметры изученных соединений представлены в табл. 5.18.

При 320 °C кристаллизуется вырожденная эвтектика $RhPb_2$+Pb. Соединение $RhPb_4$ образуется при 300 °C по перитектоидной реакции.

*Взаимодействие родия с элементами V группы*

*Rh—V*. Методами микроскопического, термического, рентгеновского и микрорентгеноспектрального анализов построена диаграмма состояния во всем интервале концентраций (рис. 5.113) [412]. Растворимость V в $\gamma$-фазе простирается до ~19 % (ат.) и мало зависит от температуры. В системе обнаружены: фаза $\beta$-$V_3Rh$ в области ~25—35 % (ат.) Rh ($a$=0,4788 нм); $\alpha_3$-VRh, имеющая орторомбическую решетку, при 50 % (ат.) Rh ($a$=0,578, $b$=0,665, $c$=0,278 нм); $\alpha_2$-$(V_{0,88}Rh_{0,12})$ Rh с тетрагональной решеткой, имеющая при 53 % (ат.) Rh $a$=0,3895, $c$=0,3599 нм, а при 60 % (ат.) Rh $a$=0,3855, $c$=0,3599 нм. $\varepsilon$-$(V_{0,75}Rh_{0,25})$ или $V_3Rh_5$ имеет орторомбическую решетку при 62,5 % (ат.) Rh ($a$=0,5420, $b$=0,9276, $c$=0,4320 нм). $\gamma'$-$VRh_3$ при 70 % (ат.) Rh имеет $a$=0,3787 нм; $\gamma$-фаза при 82 % (ат.) Rh — $a$=0,3789 нм.

*Rh—Nb*. Методами рентгеновского, металлографического и термического анализов построена диаграмма состояния во всем интервале концентраций (рис. 5.114) [9, 332].

Растворимость Nb в Rh при 1900 °C 16,5 %, при 1300 °C 13 %. Растворимость Rh в Nb 27 % при 1660 °C, 15 % при 1300 °C, 13 % при 1000 °C. В системе обнаружено образование девяти промежуточных фаз. Соединение $NbRh_3$ образуется при 1950 °C и 28 % Nb, интервал

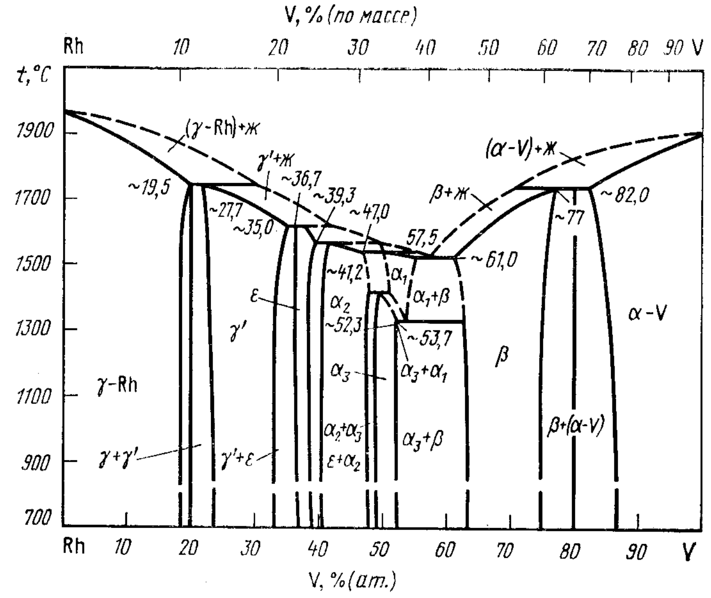



Рис. 5.113. Диаграмма состояния сплавов системы Rh—V

его существования 21—28 % Nb. Фаза $\alpha_6$-Nb $(Rh_{0,9}Nb_{0,1})_3$ образуется по перитектической реакции при ~1900 °C и ~31 % Nb, интервал гомогенности ~3 %.

Фаза $\alpha_5$-$(Nb_{0,75}Rh_{0,25})$ Rh образуется по перитектической реакции при 1625 °C и 36,5 % Nb, при 1200 °C интервал его гомогенности ~5 %. Фаза $\alpha_4$-$(Nb_{0,85}Rb_{0,19})$ Rh образуется по перитектической реакции при 1600 °C и 38 % Nb и распадается эвтектоидно при 1335 °C и 42,5 % Nb. Интервал гомогенности ее при 1450 °C ~3 %. Соединение $\alpha_3$-$(Nb_{0,9}Rh_{0,1})$ Rh образуется по перитектической реакции при >1400 °C и 45,5 % Nb, область гомогенности мала.

Фаза $\alpha_1$-(NbRh) образуется по перитектической реакции при 1580 °C и 42,5 % Nb и распадается эвтектоидно при 1335 °C и 50,5 % Nb, структура не расшифрована.

σ-фаза образуется по перитектической реакции при 1660 °C и 70 % Nb, область гомогенности ~11 %. $Nb_3Rh$ образуется при 1220 °C и 25 % Nb. Известные параметры решеток соединений приведены в табл. 5.19.

*Rh—Ta.* Методами рентгеновского, металлографического и термического анализов построена диаграмма состояния во всем интервале концентраций. Максимальная растворимость в Rh 17,5 % Ta, в Ta 16 % Rh. В системе обнаружено существование ряда промежуточных фаз: $TaRh_3$, $\alpha_1$-, $\alpha_2$-, $\alpha_3$- и σ-фазы образуются при 1860, 1890, 1840 и 2110 °C соответственно. Интервал гомогенности σ-фазы ~20 % при 1740 °C (рис. 5.115). Параметры решеток соединений приведены в табл. 5.19.

*Rh—P* [9, 332]. Известно о существовании эвтектики при 25 % P и ~1300 °C. Изученные соединения в системе Rh—P и параметры их структуры приведены в табл. 5.20.



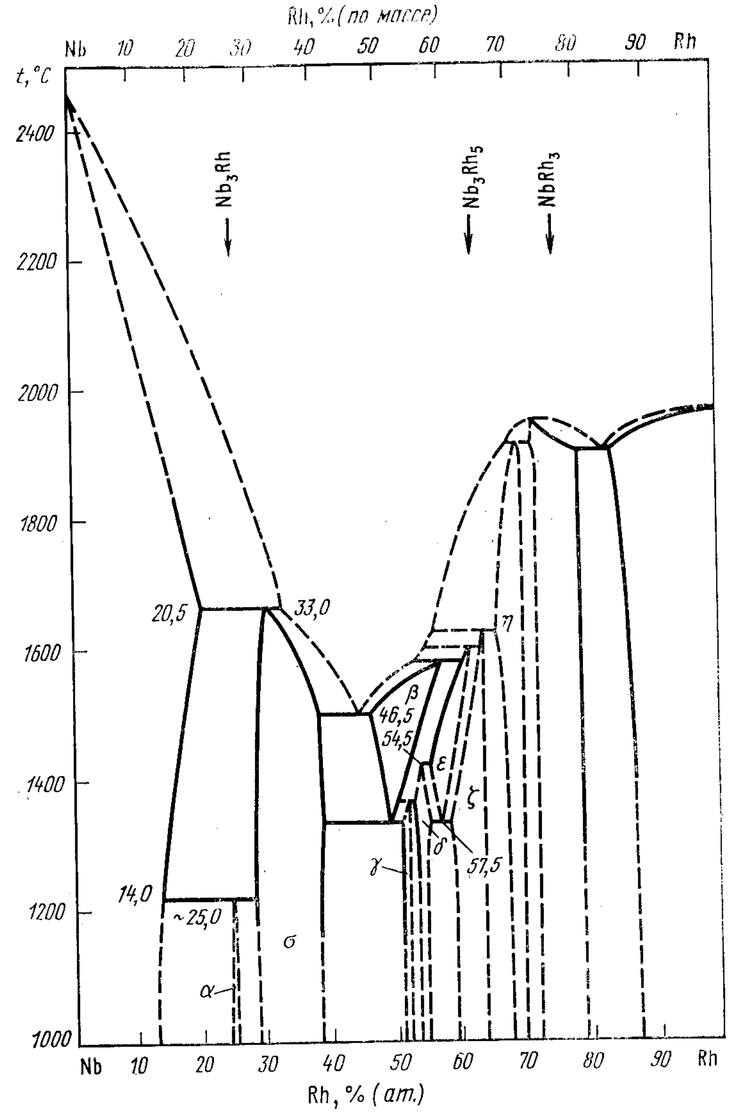



Рис. 5.114. Диаграмма состояния сплавов системы Rh—Nb

*Rh—As.* Методом рентгенографического анализа установлено существование пяти промежуточных фаз, параметры которых приведены в табл. 5.20. Температура полиморфного перехода соединения $Rh_2As$ 650—700 °C [9].

ТАБЛИЦА 5.19

СОЕДИНЕНИЯ РОДИЯ С НИОБИЕМ И ТАНТАЛОМ

| Соединение, % (ат.) | Тип структуры | Параметры решетки, нм | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | a | b | c | β или c/a |
| $NbRh_3$ (25,5—22,8) | $Cu_3Au$ | 0,3857—0,3844 | — | — | — |
| $\alpha_6$-Nb $(Rh_{0,9}Nb_{0,1})_3$ | $VCo_3$ | 0,5483 | — | 1,3405 | — |
| $\alpha_5$-$(Nb_{0,75}Rh_{0,25})$ Rh (37,7 % Nb) | Монокл. типа искаженной структуры Sm | 0,2806 | 0,4772 | 2,025 | 90° 31,5′ |
| $\alpha_5$-$(Nb_3Rh_5)$ | Монокл. упорядоченная | 0,5612 | 0,9544 | 2,025 | 90° 31,5′ |
| $\alpha_4$-$(Nb_{0,85}Rh_{0,15})$ Rh (41,2 % Nb) | AuCd | 0,2813 | 0,4808 | 0,4510 | — |
| $\alpha_3$-$(Nb_{0,9}Rh_{0,1})$ Rh (44,1 % Nb) | Ортором6. | 0,2827 | 0,4770 | 1,3587 | — |
| $\alpha_2$-$(Nb_{0,96}Rh_{0,04})$ Rh (48,7 % Nb) | AuCu тетр. | 0,4019 | — | 0,3809 | — |
| σ-фаза | β-U | 0,9869—0,9810 | — | 0,5106—0,5068 | 0,517—0,516 |
| $Nb_3Rh$ | $Cr_3Si$ | 0,5120 | — | — | — |
| $TaRh_3$ (25—30 % Ta) | $Cu_3Au$ | 0,3860—0,3884 | — | — | — |
| $\alpha_3$-$TaRh_2$ (33,5 % Ta) | Ортором6. $CoSi_2$ | 0,8179 | 0,5453 | 0,4027 | — |
| $\alpha_1$-$(Ta_{0,79}Rh_{0,21})$ (39,5 % Ta) | Ортором6. | 0,2822 | 0,4742 | 1,3551 | — |
| σ-фаза (75→65 % Ta) | β-U | 0,9904—0,9822 | — | 0,5160—0,5102 | — |



ТАБЛИЦА 5.20

СОЕДИНЕНИЕ РОДИЯ С ФОСФОРОМ, МЫШЬЯКОМ, СУРЬМОЙ И ВИСМУТОМ

| Соединение | Тип структуры | Параметры решетки, нм | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | a | b | c | β |
| $Rh_2P$ | Антифлюорит | 0,5498 | — | — | — |
| $Rh_4P_3$ | $NiAl_3$ | 1,1662 | 0,3317 | 0,9994 | — |
| $RhP_2$ | Монокл. | 0,5742 | 0,5794 | 0,5837 | 112° 91′ |
| $RhP_3$ | $CoAs_2$ | 0,996 | — | — | — |
| $Rh_2As$ | Антифлюорит | 0,5678 | — | — | — |
| $Rh_2As$(в) | $PbCl_2$ | 0,589 | 0,389 | 0,732 | — |
| $Rh_{1,6-1,3}As$ | Гекс. | 0,932—0,915 | — | 0,367—0,357 | — |
| RhAs | MnP | 0,565 | 0,358 | 0,600 | |
| RhAs | $RhP_2$ | 0,6041 | 0,6082 | 0,6126 | 114° 20′ |
| $RhAs_3$ | $CoAs_3$ | 0,8453 | — | — | — |
| RhSb | MnP | 0,6333 | 0,5952 | 0,3876 | — |
| $RhSb_2$ | Монокл. | 0,6604 | 0,6557 | 0,6668 | 116° 38′ |
| $RhSb_3$ | $CoAs_3$ | 0,9229 | — | — | — |
| RhBi (48—50,6% Rh) | NiAs | 0,40740—0,40953 | — | 0,56722—0,56658 | — |
| $RhBi_4$ | О. ц. к. | 1,4927 | — | — | — |

*Rh—Sb*. Методами металлографического, рентгеновского и термического анализов была исследована часть диаграммы от 50 до 100 % Rh. Диаграмма, представленная на рис. 5.116, составлена на основании двух работ [332[. Растворимость Sb в Rh 8 % при 1150 °C. Период решетки твердого раствора Rh возрастает от 0,3804 до 0,3852 нм при 8 % Sb. Установлено существование соединений $Rh_2Sb$, $Rh_3Sb_2(\gamma)$, RhSb, $RhSb_2$, $RhSb_3$. Соединение $Rh_2Sb$ имеет область гомогенности 37—39 % Sb. γ-фаза существует в высокотемпературной области, вблизи 1000 °C она распадается по эвтектоидной реакции. Установленные параметры решеток соединений приводятся в табл. 5.20.

*Rh—Bi*. Методами металлографического, высоко- и низкотемпературного рентгеновского, термического анализов построена часть диаграммы состояния, богатая Bi (рис. 5.117) [332]. Взаимная растворимость элементов незначительна. Со стороны Bi наблюдается эвтектика. В системе существуют три соединения $Bi_4Rh$, $Bi_2Rh$, BiRh. Соединение $Bi_2Rh$ существует в двух модификациях с температурой превращения 425 °C, область гомогенности его менее 1 %. Соединение BiRh имеет интервал гомогенности 48,0—50,6 % Rh [332].

Указывается на существование метастабильных соединений $RhBi_3$ (β-$RhBi_4$) и γ-$RhBi_4$, однако существование γ-$RhBi_4$ не подтверждается. Параметры изученных соединений приводятся в табл. 5.20.

*Взаимодействие родия с элементами VI группы*

*Rh—Cr*. Методами рентгеновского, металлографического и термического анализов построена диаграмма состояния во всем интервале концентраций (рис. 5.118) [9, 332]. На основе исходных компонентов существуют широкие области твердых растворов (~20 %). Установлено существование двух промежуточных фаз $CrRh_3$ и $Cr_3Rh$. $CrRh_3$ имеет структуру типа $Cu_3Au$ ($a$=0,3786 нм); $Cr_3Rh$ имеет структуру типа

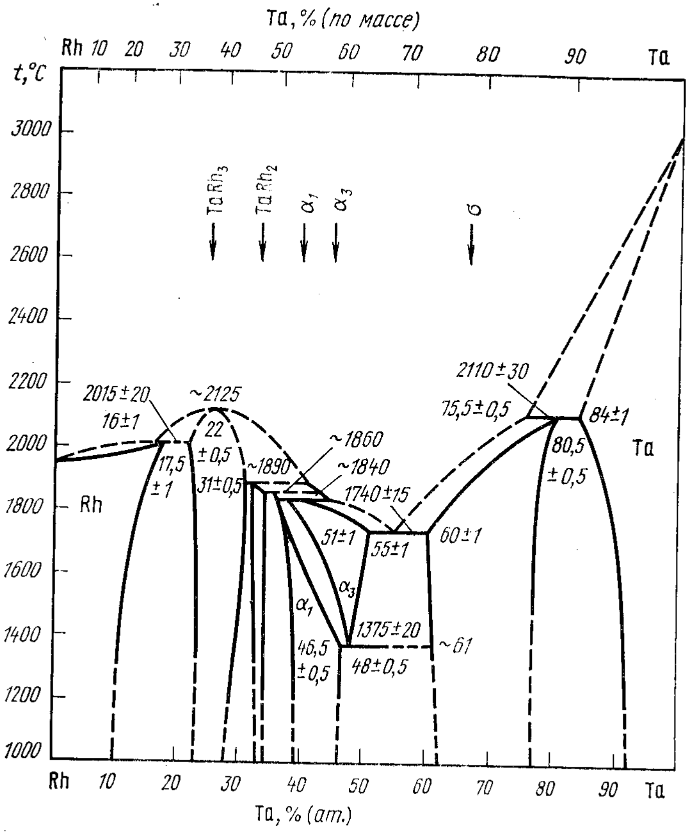



Рис. 5.115. Диаграмма состояния сплавов системы Rh—Ta

$Cr_3Si$. Предполагают существование гексагональной ε-фазы при 24—60 % Cr и 900 °C при 50—65 % Cr и 1200 °C.

*Rh—Mo*. Методами металлографического и рентгеновского анализов построена диаграмма состояния во всем интервале концентраций [9]. Максимальная растворимость Mo в Rh ~15 %, а Rh в Mo ~20 %. В системе обнаружена одна промежуточная ε-фаза (рис. 5.119).

Область гомогенности ε-фазы ~18—55 % Mo. Кристаллическая структура ε-фазы напоминает структуру твердых растворов на основе Ru и Os. При 55 % Mo $a=0{,}2757$, $c=0{,}4426$ нм. С уменьшением содержания Mo параметры решетки ε-фазы уменьшаются. Имеется указание об образовании при 950—1200 °C упорядоченной MoRh фазы с ромбической решеткой типа MgCo [9].

*Rh—W*. Методами рентгеновского, металлографического, пирометрического и микрорентгеноспектрального анализов построена диаграмма состояния во всем интервале концентраций (рис. 5.120). Максимальная растворимость W в Rh ~19 % (ат.), Rh в W ~6 % (ат.). Промежуточная ε-фаза имеет интервал гомогенности 19—53 % W при



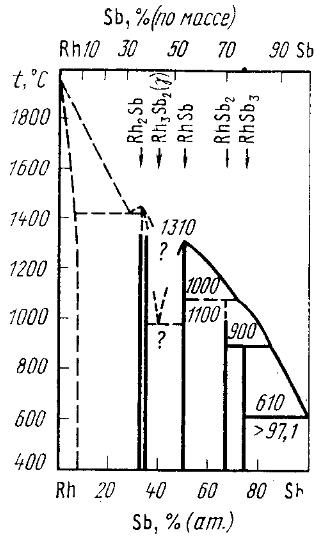



Рис. 5.116. Диаграмма состояния сплавов системы Rh—Sb

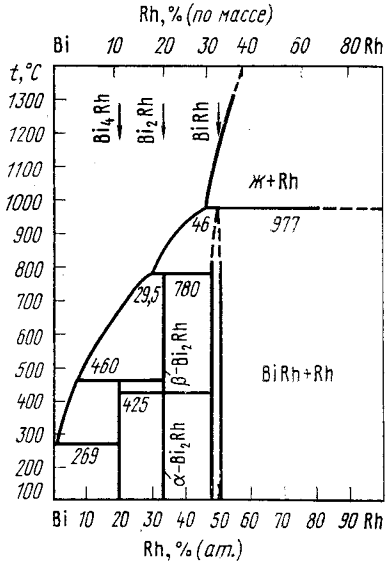



Рис. 5.117. Диаграмма состояния сплавов системы Rh—Bi

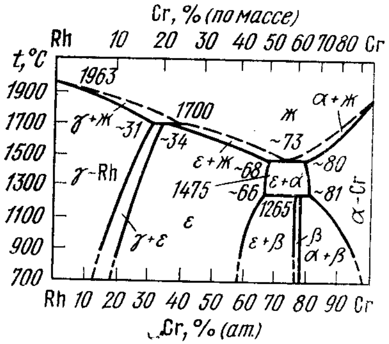



Рис. 5.118. Диаграмма состояния сплавов системы Rh—Cr

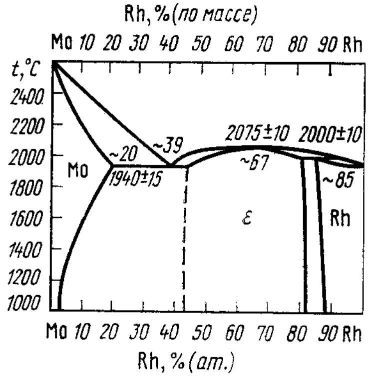



Рис 5.119. Диаграмма состояния сплавов системы Rh—Mo

2200 °C, структура гексагональная ($a=0{,}2708$, $c=0{,}4328$ нм, $c/a=1{,}598$) при 19,2 % W. В интервале гомогенности ε-фазы при температуре более 1200 °C установлена упорядоченная фаза $WRh_3$ с решеткой типа MgCo [9].

*Rh—S*. Известно о существовании сульфидов родия $Rh_{17}S_{15}$ (ранее обозначавшееся $Rh_9S_8$) изоструктурного $Pd_{17}Se_{15}$ с $a=0{,}99103$ нм; $Rh_3S_4$, $Rh_2S_3$, $Rh_2S_5$, а согласно более поздним исследованиям и $RhS_{\sim 3}$

с недостатком атомов родия имеют решетку типа пирита ($FeS_2$) и $a=0{,}558$ нм [9].

*Rh—Se.* Методами термического и рентгеновского анализов построена диаграмма состояния в интервале концентраций 40—80 % Se [413]. Растворимость Se в Rh отсутствует вплоть до 975 °С. В системе существуют 11 промежуточных фаз: β-$RhSe_{1,29}$ ($a=0{,}3650$, $c=0{,}5530$ нм) тип NiAs; α-$RhSe_{1,32}$ ($a=0{,}3664$, $c=0{,}5504$ нм) тип NiAs; α-$RhSe_{1,34}$ ($a=0{,}3648$, $c=0{,}5493$ нм) тип $B8_1$. Соединения $RhSe_{2+x}$ (при $x=0{,}01$ $a=0{,}6012$ нм, при $x=0{,}67$ $a=0{,}5957$ нм) и $RhSe_{2,67}$ ($a=0{,}5964$ нм, $\alpha=90°46'$) имеют дефектную решетку пирита. α-$RhSe_{1,95}$ ($a=2{,}0925$, $b=0{,}5950$, $c=0{,}3707$ нм) изоморфно $IrSe_2$. Структуры $RhSe_{1+0,1}$, β-$RhSe_{1,34}$, α- и β-$RhSe_{1,5}$, $RhSe_{1,9}$ не определены (рис. 5.121) [9].

*Rh—Te.* Известно о существовании соединений RhTe с решеткой типа NiAs ($a=0{,}399$, $c=0{,}566$ нм), $RhTe_2$ (высокотемпературная модификация, закалка с 1200 °С) с решеткой типа $CdI_2$ ($a=0{,}392$, $c=0{,}541$ нм), $RhTe_2$ (низкотемпературная модификация, полученная при 900 °С) со структурой кубического пирита ($a=0{,}6441$ нм).

### *Взаимодействие родия с элементами VII группы*

*Rh—Mn.* Методами рентгеновского, термического и металлографического анализов построена часть диаграммы состояния со стороны Mn [335] (рис. 5.122), ранее ориентировочно построенной методами металлографии и рентгеновским. Видна широкая область твердых растворов на основе Mn. Предельная растворимость Rh в Mn ~4 %. Растворимость Mn в Rh 33, 18 и 14 % при 1300, 1000 и 800 °С соответственно. Вблизи состава $Mn_3Rh$ ниже 900 °С структура γ-Mn становится упорядоченной типа $Cu_3Au$. β-фаза существует в интервале 35—55 % Rh, имеет решетку типа CsCl ($a=0{,}3051$ нм при 50 % Rh). Сплав в области β-фазы претерпевает полиморфное превращение мартенситного типа. В интервале температур 200—500 °С при 51,2 % Mn сплав имеет низкотемпературную модификацию с тетрагональной решеткой типа CuAl ($a\approx0{,}278$, $c\approx0{,}356$ нм) [9].

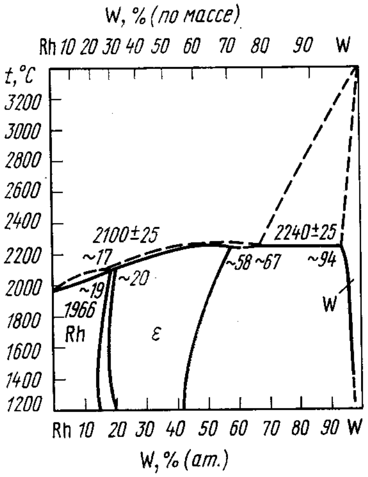



Рис. 5.120. Диаграмма состояния сплавов системы Rh—W

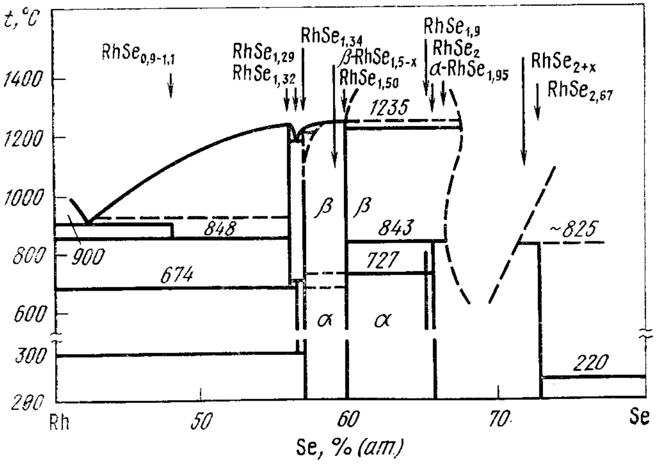



Рис. 5.121. Диаграмма состояния сплавов системы Rh—Se



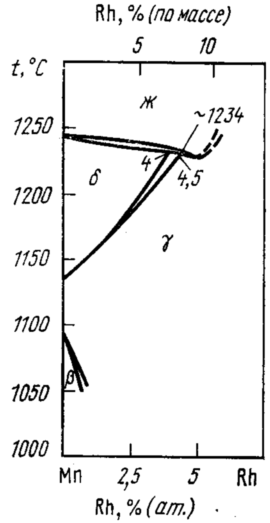



Рис. 5.122. Диаграмма состояния сплавов системы Rh—Mn

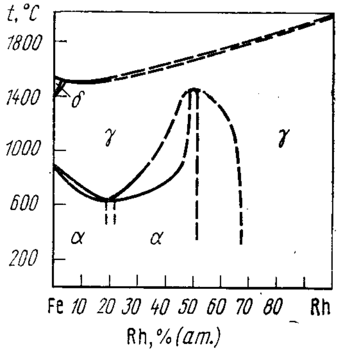



Рис. 5.124. Диаграмма состояния сплавов системы Rh—Fe

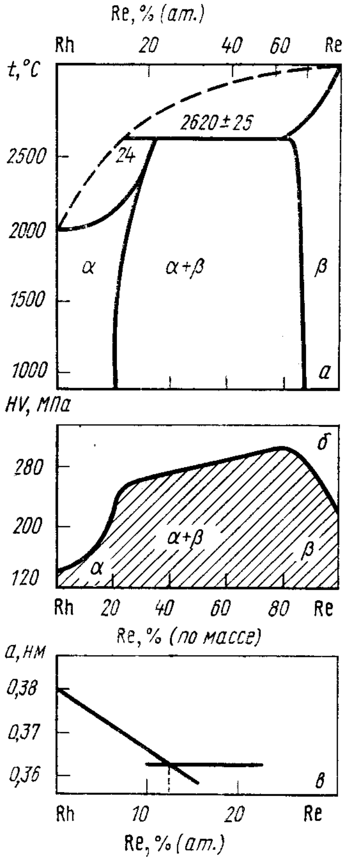



Рис. 5.123. Диаграмма состояния (*а*) сплавов и диаграммы состав—свойства (*б*, *в*) системы Rh—Re

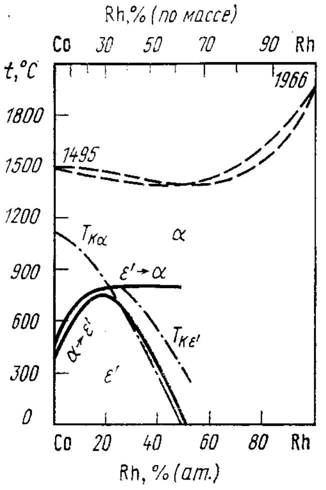



Рис. 5.125. Диаграмма состояния сплавов системы Rh—Co

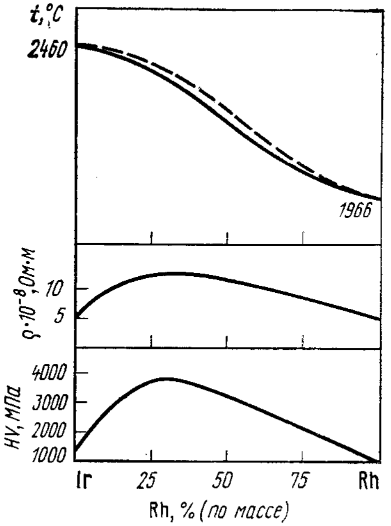



Рис. 5.127. Диаграмма состояния и диаграммы состав — свойство сплавов системы Rh—Ir

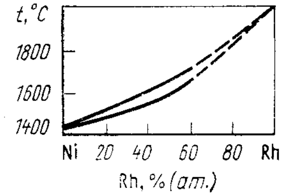



Рис. 5.126. Диаграмма состояния сплавов системы Rh—Ni

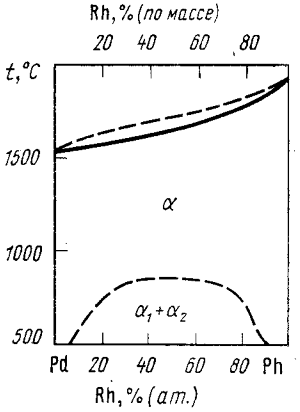



Рис. 5.128. Диаграмма состояния сплавов системы Rh—Pd

*Rh—Tc.* Рентгеновское исследование сплавов показало, что растворимость Rh в Tc до 70 % при 1050—1500 °C. Растворимость Tc в Rh 4,5 % при 1500 °C. Промежуточных фаз не обнаружено [9, 332].

*Rh—Re.* Методами микроскопического и рентгеновского анализов, измерением температур плавления и твердости фаз построена диаграмма состояния во всем интервале концентраций (рис. 5.123) [9]. Растворимость Re в Rh при 1000 °C ~12 % (ат.). Растворимость Rh в Re ~24 % (ат.). Промежуточных фаз не обнаружено.



*Взаимодействие родия с элементами VIII группы*

*Rh—Fe.* Ориентировочная диаграмма состояния построена методами рентгеновского анализа и съемкой спектров Мессбауэра закаленных из жидкого состояния сплавов с 27,5—60 % Rh (рис. 5.124) [9, 332, 414].

Установлен низкотемпературный фазовый переход в сплавах с 48—52 % Rh. Соединение FeRh выше и ниже температуры магнитного превращения (80 K) имеет структуру CsCl, которая переходит в г. ц. к. решетку γ-твердого раствора при ~1300 °C. Период решетки фазы $\alpha_1$-(FeRh) $a$=0,2987 нм [9, 332].

*Rh—Co.* Измерение периодов решетки и микроскопические исследования показали, что α-Co и Rh образуют непрерывные ряды твердых растворов. Изучение микроструктуры сплавов до 50,5 % Rh обнаруживает α→ε′ полиморфное превращение (рис. 5.125) [404]. Температуры ликвидуса и солидуса показаны гипотетически, приведены температуры Кюри для фаз α и ε′, а также кривые начала бездиффузионных превращений ε′→α и α→ε′ соответственно при нагреве и охлаждении. Кривые получены методами магнитного и дилатометрического анализов.

*Rh—Ni.* Диаграмма состояния характеризуется непрерывными рядами твердых растворов (рис. 5.126). Сплавы, закаленные из жидкого состояния, дают непрерывную кривую параметров решетки с небольшим отклонением от закона Вегарда. В сплавах, гомогенизированных при 500—1200 °C, упорядочения не обнаружено [9].

*Rh—Ir.* В системе наблюдается образование непрерывного ряда твердых растворов. Диаграмма построена методами микроструктурного и рентгеновского анализов, измерением температуры плавления сплавов и построением диаграмм состав — свойство Н. Л. Кореновским с соавторами. Общий вид диаграммы состояния и диаграмм состав — свойство представлен на рис. 5.127.

*Rh—Pd.* Сплавы кристаллизуются с образованием непрерывных рядов твердых растворов. В системе существует широкая область разрыва растворимости в твердом состоянии. Температура начала распада 854 °C. Граница двухфазной области рассчитана по измерению параметров решетки сплавов Rh—Pd [351] (рис. 5.128).

*Rh—Pt.* Образуют при кристаллизации непрерывные ряды твердых растворов. При температуре ниже 600 °C наблюдается распад твердых растворов с образованием широкой двухфазной области [9].

## 5.6. Двойные диаграммы состояния иридия

*Взаимодействие иридия с элементами I группы*

Данных о взаимодействии иридия со щелочными металлами нет.

*Ir—Cu.* Диаграмма состояния системы построена методами термического, микроструктурного и рентгеноструктурного анализов. Она представляет собой простую диаграмму перитектического типа без промежуточных фаз (рис. 5.129). Растворимость Cu при температуре перитектики 1138 °C составляет ~3 % (ат.), при 700 °C ~2 % (ат.). Отмечается увеличение растворимости Cu в Ir при температурах выше 1138 °C. Растворимость Ir в Cu при температуре перитектики ~8 % (ат.); при 700 °C 3 % (ат.) [415].

*Ir—Au, Ag.* Системы были рассмотрены ранее. Характеризуются образованием широких областей несмешиваемости в жидком состоянии [9].

*Взаимодействие иридия с элементами II группы*

*Ir—Be.* Имеются данные о существовании в системе двух соединений $Be_2Ir$ и $Be_xIr$, которые аналогичны соединениям $Be_2Rh$ и $Be_{6,6}Rh$. Со-

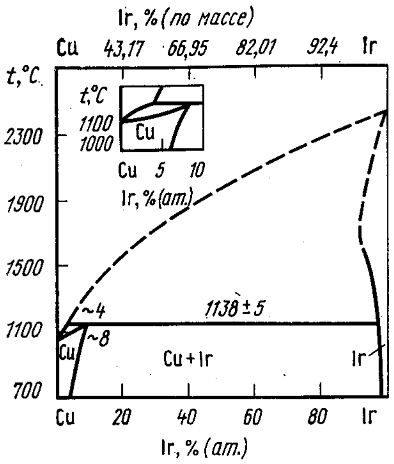



**Рис. 5.129. Диаграмма состояния сплавов системы Ir—Cu**

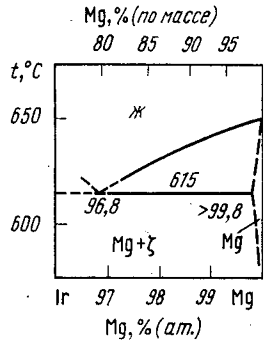



**Рис. 5.130. Диаграмма состояния сплавов системы Ir—Mg**

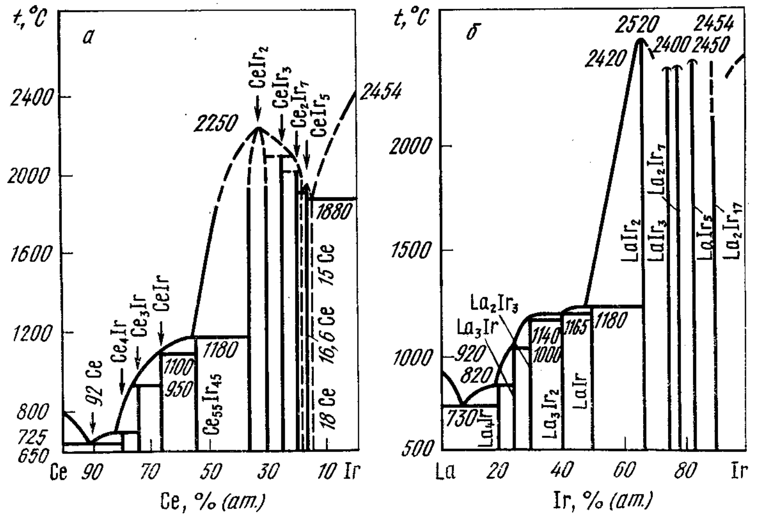



Рис. 5.131. **Диаграмма состояния сплавов системы Ir—Ce** (*а*), **Ir—La** (*б*)

единение $Be_xIr$ обладает структурой с периодами решетки $a=0,4197$, $c=1,0842$ нм [9, 335, 404].

*Ir—Mg*. Часть системы в интервале концентраций 72—100 % (ат.) [25—100 % (по массе)] Mg исследована методами металлографического, рентгеновского и термического анализов. Максимальная растворимость Ir в Mg не превышает 0,18 % (ат.). Эвтектика со стороны Mg



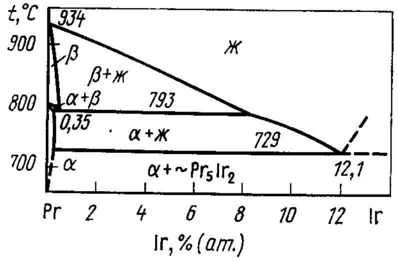



Рис. 5.132. **Диаграмма состояния сплавов системы Ir—Pr**

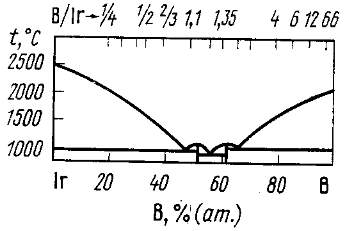



Рис. 5.133. **Диаграмма состояния сплавов системы Ir—B**

наблюдается при температуре 615 °С, эвтектическая точка 96,8 % (ат.) Mg. В системе установлено существование двух промежуточных фаз: ε ($Mg_6Ir$) и $Mg_3Ir$ и предполагается существование фазы $Mg_4Ir$. Кристаллическая структура соединения $Mg_6Ir$ г. ц. к., аналогичная структуре $Mg_6Pd$, $a=2,01$ нм при 87,9 % (ат.) Mg и $a=2,12$ нм при 88,8 % (ат.) Mg. Соединение $Mg_3Ir$ имеет гексагональную структуру типа $Na_3As$, $a=0,4549$, $c=0,8229$ нм (рис. 5.130).

*Ir—Ca*. Данные о положении фазовых областей в системе нет. Известно о существовании соединения $CaIr_2$ типа Лавес-фазы со структурой $MgCu_2$, $a=0,7545$ нм [9, 335, 404].

*Ir—Sr*. Металлографические и рентгенографические исследования иридиевой части диаграммы состояния системы Ir—Sr показали, что до соединения $SrIr_2$ существует, вероятно, еще не менее двух промежуточных фаз. Соединение $SrIr_2$ плавится конгруэнтно и обладает кристаллической структурой Лавес-фазы типа $MgCu_2$, $a=0,7849$ нм. При температуре ~1350 °С возможно по перитектической реакции образуется промежуточная фаза, близкая по составу $SrIr_3$ с г. ц. к. структурой. Соединение $SrIr_5$ не обнаружено.

*Ir—Hg, Zn, Cd*. Амальгамы для исследования получены растворением иридиевой жести в жидкой ртути. На основании измерения давления пара и рентгенографического анализа сделан вывод, что растворимость Ir в Hg ничтожна, соединений в системе не обнаружено. Данных о взаимодействии Ir с Zn и Cd нет [9, 335, 404].

*Взаимодействие иридия с элементами III группы*

*Ir—Sc, Y, РЗМ*. Известны диаграммы состояния Ir—La [417] и Ir—Ce [9], которые, очевидно, являются типичными для систем Ir с элементами этой подгруппы. Эти системы характеризуются наличием большого числа промежуточных фаз (7—9) и малой взаимной растворимостью компонентов. На рис. 5.131 приведены диаграммы состояния Ir с Ce и La, построенные на основании микроструктурного, микрорентгеноспектрального, рентгеновского и термического анализов.

Имеется указание [418], что Ir снижает температуру полиморфного превращения Pr (рис. 5.132). Кристаллическая структура известных промежуточных фаз с элементами III А-подгруппы приведена в табл. 5.21 [9, 406, 419—421].

*Ir—B*. Сплавы системы сложно получать, поэтому по данной системе имеются весьма ограниченные данные. Растворимость B в Ir в твердом состоянии очень мала. Со стороны Ir наблюдается эвтектическое взаимодействие при температуре 1046 °С. По данным различных авторов, в системе обнаружены следующие бориды: $IrB_{0,9}$, $IrB_{1,1}$, $IrB_2$ и $IrB_{1,35}$. Борид $IrB_{0,9}$ существует в двух модификациях. Высокотемпе-

*ТАБЛИЦА 5.21*

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ФАЗ В СИСТЕМАХ ИРИДИЯ С А-ЭЛЕМЕНТАМИ**

| Соединение | Тип структуры | Периоды решетки, нм |
|---|---|---|
| $CeIr_5$ | $CaAu_5$ | $a=0{,}7510$ |
| $Ce_2Ir_7$ | $GdCo_7$ | $a=0{,}5284$, $c=3{,}887$ |
| $CeIr_3$ | $CeNi_3$ | $a=0{,}5288$, $c=1{,}747$ |
| $ScIr_2$ | $MgCu_2$ | $a=0{,}7348$ |
| $YIr_2$ | $MgCu_2$ | $a=0{,}75—0{,}752$ |
| $LaIr_2$ | $MgCu_2$ | $a=0{,}7686$ |
| $CeIr_2$ | $MgCu_2$ | $a=0{,}7571$ |
| $PrIr_2$ | $MgCu_2$ | $a=0{,}7621$ |
| $NdIr_2$ | $MgCu_2$ | $a=0{,}7605$ |
| $SmIr_2$ | $MgCu_2$ | — |
| $EuIr_2$ | $MgCu_2$ | $a=0{,}7566$ |
| $GdIr_2$ | $MgCu_2$ | $a=0{,}7550$ |
| $TbIr_2$ | $MgCu_2$ | $a=0{,}7532$ |
| $DyIr_2$ | $MgCu_2$ | $a=0{,}7517$ |
| $HoIr_2$ | $MgCu_2$ | $a=0{,}7490$ |
| $ErIr_2$ | $MgCu_2$ | $a=0{,}7473$ |
| $TmIr_2$ | $MgCu_2$ | $a=0{,}7460$ |
| $YbIr_2$ | $MgCu_2$ | $a=0{,}7477$ |
| $LuIr_2$ | $MgCu_2$ | $a=0{,}7462$ |
| $ScIr$ | $CsCl$ | $a=0{,}3206$ |
| $CeIr$ | $CsCl$ | — |
| $HoIr$ | $CsCl$ | $a=0{,}3383$ |
| $ErIr$ | $CsCl$ | $a=0{,}3369$ |
| $TmIr$ | $CsCl$ | $a=0{,}3352$ |
| $LuIr$ | $CsCl$ | $a=0{,}3332$ |
| $Ce_5Ir_4$ | Орторомб. $Ce_5Rh_4$ | $a=0{,}7420$, $b=1{,}483$, $c=0{,}7640$ |
| $PrIr_2$ | $Mn_5C_2$ | $a=1{,}6538$, $b=0{,}6610$, $c=0{,}7329$, $\beta=96{,}67°$ |
| $NdIr_2$ | $Mn_5C_2$ | $a=1{,}6413$, $b=0{,}6584$, $c=0{,}7309$, $\beta=96{,}71°$ |
| $SmIr_2$ | $Mn_5C_2$ | $a=1{,}6144$, $b=0{,}6522$, $c=0{,}7264$, $\beta=96{,}70°$ |
| $GdIr_2$ | $Mn_5C_2$ | $a=1{,}5956$, $b=0{,}6493$, $c=0{,}7249$, $\beta=96{,}91°$ |
| $TbIr_2$ | $Mn_5C_2$ | $a=1{,}5749$, $b=0{,}6462$, $c=0{,}7208$, $\beta=96{,}73°$ |
| $DyIr_2$ | $Mn_5C_2$ | $a=1{,}5676$, $b=0{,}6442$, $c=0{,}7196$, $\beta=96{,}89°$ |
| $Ho_5Ir_2$ | $Mn_5C_2$ | $a=1{,}5497$, $b=0{,}6399$, $c=0{,}7169$, $\beta=96{,}74°$ |
| $Er_5Ir_2$ | $Mn_5C_2$ | $a=1{,}5405$, $b=0{,}6382$, $c=0{,}7165$, $\beta=96{,}89°$ |
| $Tm_5Ir_2$ | $Mn_5C_2$ | $a=1{,}5263$, $b=0{,}6345$, $c=0{,}7141$, $\beta=97{,}01°$ |
| $Lu_5Ir_2$ | $Mn_5C_2$ | $a=1{,}5062$, $b=0{,}6279$, $c=0{,}7073$, $\beta=96{,}94°$ |





| Соединение | Тип структуры | Периоды решетки, нм |
|---|---|---|
| $Y_5Ir_2$ | $Mn_5C_2$ | $a=1{,}5698$, $b=0{,}6481$, $c=0{,}7245$, $\beta=96{,}64°$ |
| $Y_3Ir$ | $Fe_3C$ | $a=0{,}7237$, $b=0{,}9297$, $c=0{,}6400$, |
| $TiIr_3$ | $Cu_3Au$ | $a=0{,}385$ |
| TiIr (В) [35 % (ат.) Ir] | $CsCl$ | $a=0{,}3125$ |
| TiIr (Н) [30 % (ат.) Ir] | $AuCu$ | $a=0{,}390$, $c=0{,}378$ |
| TiIr [45 % (ат.) Ir] | $AuCu$ | $a=0{,}409$, $c=0{,}351$ |
| TiIr [55 % (ат.) Ir] | $AuCu$ | $a=0{,}420$, $c=0{,}339$ |
| TiIr (Н) | Псевдотетр. монокл. | $a=0{,}2990$, $b=0{,}2883$, $c=0{,}3525$, $\beta=90°52'$ |
| | Гранецентр. орторомб. | $a=0{,}4174$, $b=0{,}4107$, $c=0{,}3460$ |
| | Тетрагон. искаж. CsCl | $a=0{,}3446$, $c=0{,}2925$ |
| $ZrIr_3$ | $Cu_3Au$ | $a=0{,}3943$ |
| $ZrIr_2$ | $MgCu_2$ | $a=0{,}7346$ |
| $ZrIr_3$ | — | $a=0{,}8025$, $c=0{,}5488$, $c/a=0{,}684$ |
| $Zr_2Ir$ | $Zr_2Rh$ | — |
| $Zr_3Ir$ | σ-фаза (β-U) | $a=1{,}078$, $c=0{,}5618$ |
| $ZrIr$ | $NbRu$ | — |
| $ZrIr$ | $ZrIr$ | — |
| $HfIr_3$ | $Cu_3Au$ | $a=0{,}3926\div0{,}3935$ |
| $HfIr$ | $ZrIr$ | — |
| HfIr [35 % (ат.) Ir] | $NbRu$ | $a=0{,}4740$, $b=0{,}468$, $c=0{,}3045$ |
| $Hf_5Ir_3$ | $Mn_5Si_3$ | $a=0{,}7863$, $c=1{,}689$ |
| ($Hf_5Ir_2$) | $Mn_5Si_3$ | $a=0{,}4943$, $c=0{,}5454$ |
| $Hf_2Ir$ [36,5—40,5 % (ат.) Ir] | $Ti_2Ni$ | $a=1{,}232$ |
| $VIr_3$ | $Cu_3Au$ | $a=0{,}3807\div0{,}3812$ |
| $V_{1-x}Ir_x$ [40,5—48 (ат.) V] | $CuAu$ | $a=0{,}3856—3887$, $c=0{,}317—0{,}3651$ |
| VIr [50 % (ат.) V] | Орторомб. | $a=0{,}5791$, $b=0{,}6756$, $c=0{,}2796$ |
| | Тетраискаж. CsCl | $a=0{,}2735$, $c=0{,}3679$ |
| $V_3Ir$ [60—75 % (ат.) V] | $Cr_3Si$ | $a=0{,}4798\div0{,}4786$ |
| $NbIr_3$ | $Cu_3Au$ | $a=0{,}3889$ |
| $\alpha_2$-(Nb—Ir) | Орторомб. (α-RhTa) | $a=0{,}2823$, $b=0{,}4818$, $c=1{,}3619$ |
| $\alpha_1$-(Nb—Ir) | $CuAu$ | $a=0{,}4027$, $c=0{,}3863$ |
| σ-(Nb—Ir) | — | $a=0{,}9888$, $c=5065$ |
| [65—60 % (ат.) Nb] | β-U | $a=0{,}9834$, $c=0{,}5052$ |
| $TaIr_3$ | $Cu_3Au$ | $a=0{,}3886$ |
| $\alpha_1$-(Ta—Ir) | α-(TaRh) | $a=0{,}2830$, $b=0{,}4803$, $c=1{,}3661$ |
| $\alpha_2$-(Ta—Ir) | Тетр. | $a=0{,}3988$, $c=3{,}859$ |
| σ-(Ta—Ir) [70—80 % (ат.) Ta] | β-U | $a=0{,}9933\div0{,}9968$, $c=0{,}5170\div0{,}5197$ |

| Соединение | Тип структуры | Периоды решетки, нм |
|---|---|---|
| ε-(Ir—Cr) [32—68 % (ат.) Cr] | Mg | $a$=0,269÷0,266, $c$=0,429÷0,4273 |
| β-(Ir—Cr) | $Cr_3Si$ | $a$=0,4689—0,4659 |
| ε-(Ir—Mo) | Mg | $a$=0,2745÷0,2770, $c$=0,4385÷÷0,4450 |
| α-$MoIr_3$ | $MgCd_3$ | $a$=0,5487, $c$=0,4385 |
| MoIr | MgCd | $a$=0,2752, $b$=0,4804, $c$=0,4429 |
| σ-(Mo—Ir) | β-U | $a$=0,964, $c$=0,496 |
| $Mo_3Ir$ [75—78 % (ат.) Mo] | $Cr_3Si$ | $a$=0,4967÷0,4979 |
| ε-(Ir—W) | Mg | $a$=0,274÷0,278, $c$=0,445÷÷0,448 |
| σ-(Ir—W) | β-U | $a$=0,964, $c$=0,502, $c/a$=0,52 |
| IrW | AuCd | $a$=0,2760, $b$=0,4811, $c$=0,4452 |
| $Ir_3W$ | $MgCd_3$ | $a$=0,5496, $c$=0,4390 |
| $\beta_1$-(Ir—Mn) | Тетр. | $a$=0,273, $c/a$=1,355 |
| $ThIr_5$ | $CaCu_5$ | $a$=0,5315, $c$=0,4288 |
| $ThIr_2$ | $MgCu_2$ | $a$=0,7650÷0,7666 |
| ThIr | ThCo | $a$=0,3894, $b$=1,113, $c$=0,4266 |
| $Th_7Ir_3$ | $Th_7Fe_3$ | $a$=1,0076, $c$=0,6296; $a$=1,006, $c$=0,280 |
| $UIr_3$ | $Cu_3Au$ | $a$=0,4023 |
| $UIr_2$ | $MgCu_2$ | $a$=0,74939 |
| $PuIr_2$ | $MgCu_2$ | $a$=0,75212÷0,7528 |

Примечание. В — высокотемпературная модификация; Н — низкотемпературная модификация.

ратурная модификация обладает гексагональной структурой ($a$=0,2815, $c$=0,2823 нм). Низкотемпературная модификация $IrB_{0,9}$ проиндицирована как моноклинная структура по оси <001>с $a$=0,2769, $b$=0,7314, $c$=0,4028 нм, β=70° и как орторомбическая по оси <110> с $a$=0,277, $b$=0,7578, $c$=0,7314 нм [422]. Фаза $IrB_{1,1}$ обладает тетрагональной структурой типа $ThSi_2$ с $a$=0,2810, $c$=1,0263 нм. Борид $IrB_2$ обладает структурой типа $AlB_2$ с гексагональной решеткой ($a$=0,281, $c$=1,027 нм). Борид $IrB_{1,35}$ обладает моноклинной структурой, центрированной вдоль оси с $a$=1,0525, $b$=0,2910, $c$=0,6099 нм, β=91 °4′ [335]. На основании анализа опубликованных данных по диаграммам состояния систем бора с элементами — аналогами иридия и расположения в периодической системе предложена диаграмма состояния Ir—B (рис. 5.133) [401].

*Ir—Al*. Методами микроструктурного рентгеновского анализа в системе обнаружено пять промежуточных фаз. Взаимная растворимость компонентов не определялась. При легировании Ir Al параметры решетки его уменьшаются от 0,3835 до 0,3831 нм, что позволяет предположить образование незначительных твердых растворов на основе Ir [423]. Соединение IrAl имеет структуру типа CsCl с $a$=0,2985÷÷0,2975 нм. Между Ir и соединением IrAl наблюдается эвтектическое взаимодействие. Точка эвтектики 32,6 % (ат.) Al. Кроме того, в богатой Al части диаграммы существует соединение $IrAl_{2,7}$ [72—74 % (ат.)



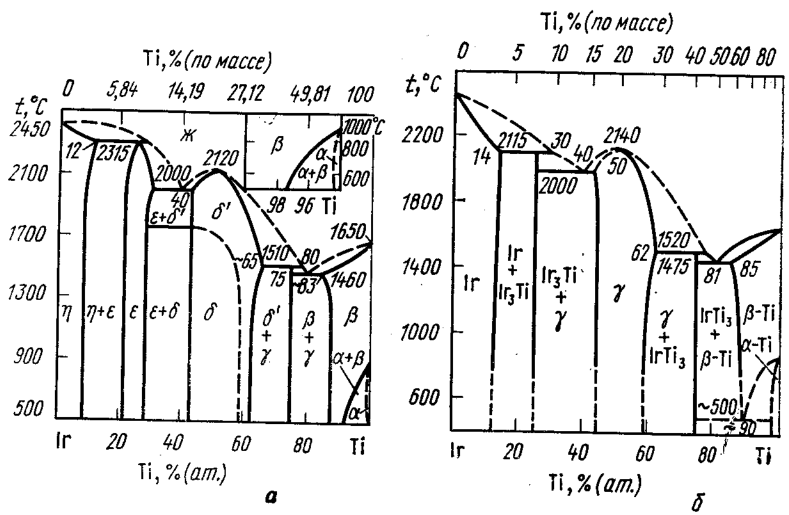



Рис. 5.134. Диаграмма состояния сплавов системы Ir—Ti по данным [402] (*а*) и [404] (*б*)

Al] с кубической структурой типа деформированного AuZn с $a$=0,7660÷÷0,7685 нм и $IrAl_3$ со структурой $Na_3As$ $a$=0,4250, $c$=0,7760 нм, $c/a$=1,826 [9,423].

*Ir—Ga*. Рентгеновскими исследованиями в системе обнаружены четыре промежуточные фазы: IrGa, $IrGa_2$, $IrGa_3$, $IrGa_6$. $IrGa_3$ образуется по перитектической реакции из $IrGa_2$ и $IrGa_6$. Она существует в двух модификациях. Высокотемпературная модификация обладает тетрагональной структурой типа $CoGa_3$ с $a$=0,641, $c$=0,660 нм. Соединение IrGa имеет кубическую решетку типа CsCl с $a$=0,298 нм. Между Ir и IrGa следует ожидать эвтектического взаимодействия [335].

*Ir—In*. Сообщается о существовании двух промежуточных фаз $Ir_2In_3$ и $IrIn_3$. Последняя обладает тетрагональной структурой, химически близкой к структуре $CuAl_2$, с $a$=0,699, $c$=0,720 нм [323].

*Взаимодействие иридия с элементами IV группы*

*Ir—Ti*. Диаграмма состояния системы исследовалась методами термического, микроструктурного, рентгеновского анализов и измерением некоторых свойств. Она представляет собой сложную систему с широкими областями твердых растворов на основе исходных компонентов и тремя промежуточными фазами (рис. 5.134). Максимальная растворимость Ti в Ir ~12 % (ат.) снижается до 8 % (ат.) при понижении температуры, растворимость Ir в β-Ti ~17 % (ат.) снижается до 12 % (ат.). Растворимость Ir в α-Ti не более 1 % (ат.). Ir стабилизирует β-Ti. Эвтектоидный распад α-Ti при 500 °C не был обнаружен в более поздней работе [402]. Соединение TiIr кристаллизуется с открытым максимумом при температуре 2120 (2140) °C, имеет широкую область гомогенности. Результаты рентгеновских исследований, указывающие на существование нескольких структур в средней части диаграммы, следует связать с полиморфизмом или упорядочением твердых растворов на основе соединения TiIr. Высокотемпературная модификация со структурой CsCl стабилизируется вплоть до низких температур избыточным содержанием Ti. Соединения $TiIr_3$ и $Ti_3Ir$ образуются по перитектиче-

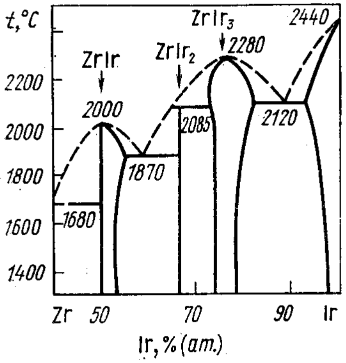



Рис. 5.135. Диаграмма состояния сплавов системы Ir—Zr

ским реакциям при температурах 2315 (2115) и 1510 (1520) °С соответственно. Первое имеет область гомогенности ~6 % (ат.). Кристаллическая структура промежуточных фаз приведена в табл. 5.21. В системе наблюдаются два эвтектических взаимодействия: [β-Ti+$Ti_3Ir$] и [TiIr+$TiIr_3$] при температурах 1460 и 2000 °С с эвтектическими точками при 80 и ~41 % (ат.) Ti соответственно [9, 332, 408, 424].

*Ir—Zr.* Диаграмма состояния системы Ir—Zr (рис. 5.135) приведена по данным работы [403]. Эта система исследовалась неоднократно и аналогична системам Ir—Ti и Ir—Hf. В системе установлено образование нескольких промежуточных фаз и ограниченных твердых растворов на основе исходных компонентов. Максимальная растворимость Zr в Ir ~15,4 % (ат.), максимальная растворимость Ir в β-Zr ~4 % (ат.), α-Zr<1 % (ат.). Отмечается сложный характер средней части диаграммы. Структура соединения ZrIr не установлена. Кристаллическая структура промежуточных фаз приведена в табл. 5.21 [323].

*Ir — Hf.* Диаграмма состояния построена методами металлографического, термического, рентгеновского, микрорентгеноспектрального анализа и оптической пирометрии (рис. 5.136) и характеризуется значительной взаимной растворимостью компонентов и четырьмя промежуточными фазами. Максимальная растворимость Hf в Ir ~9 %, а Ir в β-Hf ~10,5 %, α-Hf ~1 %. Соединения $HfIr_3$ и HfIr плавятся с открытым максимумом при температурах 2250 и 2440 °С и имеют область гомогенности 6 и 8 % соответственно. Соединения $Hf_5Ir_3$ ($Hf_3Ir_2$) и $Hf_2Ir$ образуются по перитектическим реакциям при температурах 1930 и 1720 °С соответственно. Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 5.21.

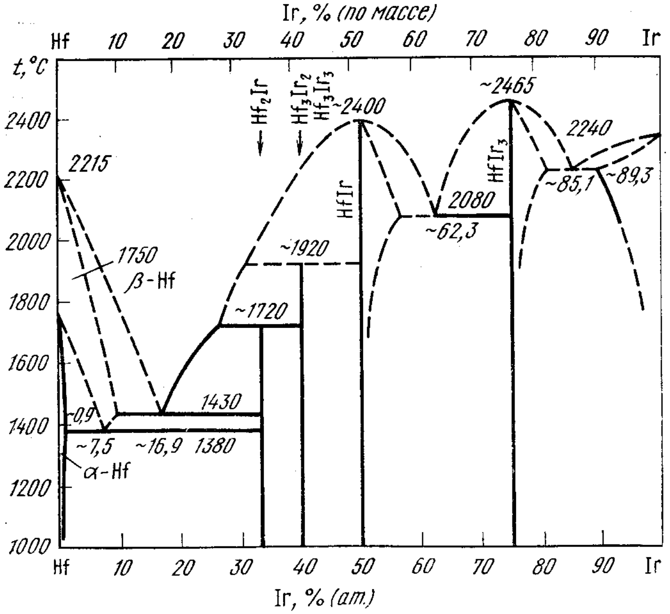



Рис. 5.136. Диаграмма состояния сплавов системы Ir—Hf

В системе наблюдаются две эвтектики: (Ir+$Ir_3Hf$) при 2250 °С и 13,5 % (по массе) Hf и (β-Hf+$Hf_3Ir$) при 1425 °С и 82,5 % (по массе) Hf. При 1375 °С и 91 % (по массе) Hf наблюдается эвтектоидный распад β-Hf.

*Ir — Si.* Рентгеновским анализом в системе обнаружено семь силицидов: $Ir_3Si$, $Ir_2Si$, $Ir_3Si_2$, IrSi, $Ir_2Si_3$, $IrSi_2$, $IrSi_3$. Кристаллическая структура индицированных силицидов приведена в табл. 5.22. Соедине-

ТАБЛИЦА 5.22

ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ ФАЗЫ В СИСТЕМАХ ИРИДИЯ С В-ЭЛЕМЕНТАМИ

| Соединение | Тип структуры | Параметры решетки, нм |
|---|---|---|
| $Ir_3Si$ | $U_3Si$ (родств. $Cu_3Au$) | $a=0{,}522$, $c=0{,}7954$ |
| $Ir_2Si$ | $Ni_2Si$ | $a=0{,}7615$, $b=0{,}5284$, $c=0{,}3989$ |
| $Ir_3Si_2$ | $Ni_2In$ | $a=0{,}3963$, $c=0{,}5126$ |
| IrSi | MnP | $a=0{,}5558$, $b=0{,}3211$, $c=0{,}6273$ |
| $IrSi_3$ | $Na_3As$ | $a=0{,}4350$, $c=0{,}6610$ |
| IrGe | MnP | $a=0{,}6281$, $b=0{,}5611$, $c=0{,}3490$ |
| $Ir_4Ge_5$ | Тетр. | $a=0{,}564$, $c=4\times0{,}456$ |
| $Ir_3Ge_7$ | $Ir_3Sn_7$ | $a=0{,}8753$ |
| $IrGe_4$ | Гекс | $a=0{,}6211$, $c=0{,}7772$ |
| $IrSn_2$ | $CaF_2$ | $a=0{,}6338$ |
| $Ir_3Sn_7$ | Куб. с 40 ат. в элемент. ячейке | $a=0{,}9360$ |
| ~IrSn | NiAs | $a=0{,}3998$, $c=0{,}5567$, $c/a=1{,}394$ |
| $Ir_2P$ | $CaF_2$ | $a=0{,}5546$ |
| $IrP_2$ | $RhP_2$ | $a=0{,}57457$, $b=0{,}57906$, $c=0{,}5850$, $\beta=111{,}60°$ |
| $IrP_3$ | $RhP_3$ | $a=0{,}8015$ |
| $IrAs_2$ | $RhP_2$ | $a=0{,}606$, $b=0{,}607$, $c=0{,}6158$, $\beta=113°16'$ |
| $IrAs_3$ | $CoAs_3$ | $a=0{,}8467$ |
| IrSb | NiAs | $a=0{,}3978$, $c=0{,}5521$ |
| $IrSb_2$ | $CoSb_2$ | $a=0{,}657$, $b=0{,}653$, $c=0{,}668$, $\beta=115{,}5°$ |
| $IrSb_3$ | $CoAs_3$ | $a=0{,}92495\div0{,}92480$ |
| $IrBi_2$ | Ромб. | $a=0{,}58$, $b=0{,}69$, $c=0{,}73$ |
| $IrS_2$ | $IrSe_2$ | $a=1{,}978$, $b=0{,}5624$, $c=0{,}3564$ |
| $Ir_3S_8$ ($IrS_{\sim3}$) | $FeS_2$ | — |
| $IrSe_2$ ($IrSe_{1,9}$) | $IrSe_2$ | $a=2{,}094$, $b=0{,}593$, $c=0{,}374$ |
| $IrSe_{\sim3}$ ($IrSe_{2,89}$) | $FeS_2$ | — |
| $IrTe_2$ | $Cd(OH)_2$ | $a=0{,}3930$, $c=0{,}5393$ |
| $IrTe_8$ ($IrTe_{\sim3}$) | $FeS_2$ | $a=0{,}6114$ |

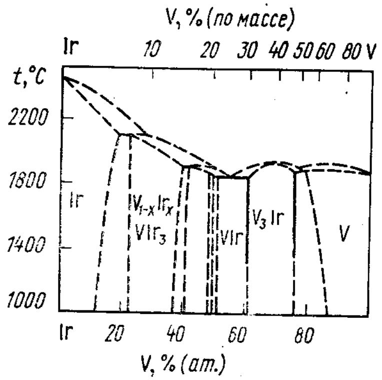



Рис. 5.137. Диаграмма состояния сплавов системы Ir—V

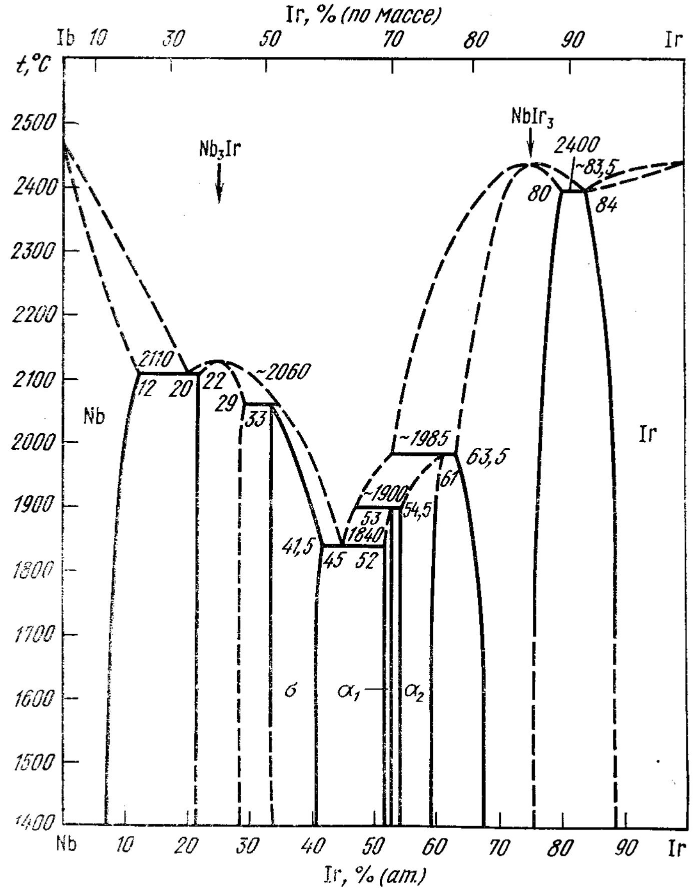



Рис. 5.138. Диаграмма состояния сплавов **системы** Ir—Nb



ние $Ir_3Si_2$ нестабильно; оно распадается при температурах 500—700 °С на $Ir_2Si$ и IrSi. Кремний резко снижает температуру плавления Ir: температура эвтектики со стороны Ir 1470 °С, эвтектическая точка 9,5 % (ат.) Si.

*Ir — Ge.* В системе установлено существование четырех промежуточных фаз, кристаллическая структура которых приведена в табл. 5.22 [9, 332, 335].

*Ir — Sn.* Ir практически нерастворим в жидком Sn. В системе обнаружено четыре соединения: $IrSn_2$, $IrSn_3$, $Ir_3Sn_7$ и IrSn [38,07 % (по массе) Sn]. Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 5.22 [9, 332, 335].

*Ir — Pb.* Известно о существовании соединения IrPb [51,76 % (по массе) Pb], образующегося по перитектической реакции (см. табл. 5.22) [335, 404].

*Взаимодействие иридия с элементами V группы*

*Ir — V.* Ориентировочная диаграмма Ir — V приведена на рис. 5.137. Система характеризуется взаимной растворимостью компонентов и четырьмя промежуточными фазами [428]. Максимальная растворимость V в Ir ~18 % (ат.), Ir в V ~21,5 % (ат.). Отмечается температурная зависимость взаимной растворимости компонентов. Соединение $V_3Ir$ плавится с открытым максимумом при температуре ~1930 °С и имеет широкую область гомогенности (~14,5 %). Соединения $VIr_3$, $V_{1-x}Ir_x$ ($0{,}04<x<0{,}19$) с интервалом гомогенности 7,5 % и VIr образуются по перитектическим реакциям при температурах ~2100, 1920, 1880 °С соответственно. Кристаллическая структура приведена в табл. 5.21 [9].

*Ir — Nb.* Диаграмма состояния построена для температур выше 1400 °С по данным рентгеноструктурного и металлографического анализа (рис. 5.138). Она характеризуется образованием широких областей твердых растворов на основе исходных компонентов и пяти промежуточных фаз. Максимальная растворимость в Ir 16 % (ат.) Nb, в Nb 12 % (ат.) Ir, отмечается температурная зависимость взаимной растворимости компонентов. Соединения $Nb_3Ir$ и $Ir_3Nb$ плавятся с открытым максимумом при температурах ~2105 и ~2435 °С. Они имеют область гомогенности при 1700 °С 21,5—28,5 % (ат.) Ir и 67,5—76 % (ат.) Ir. Промежуточные фазы σ, $\alpha_1$ и $\alpha_2$ образуются по перитектическим реакциям при температурах ~2060, 1900 и 1985 °С соответственно. Кристаллическая структура промежуточных фаз приведена в табл. 5.21. В системе наблюдаются три эвтектики: ($Ir+NbIr_3$) при ~2400 °С и 83,5 % (ат.) Ir; ($\sigma+\alpha_1$) при 1840 °С и 45 % (ат.) Ir; ($Nb+Nb_3Ir$) при 2110 °С и 20 % (ат.) Ir [9, 341].

*Ir — Ta.* Диаграмма состояния построена методами металлографического рентгеновского анализа (рис. 5.139). Она представляет собой сложную систему с четырьмя промежуточными фазами и значительной взаимной растворимостью компонентов. Максимальная растворимость Ta в Ir ~16 % (ат.), Ir в Ta ~7,2 % (ат.). Отмечается температурная зависимость взаимной растворимости компонентов. Соединение $TaIr_3$ плавится конгруэнтно при температуре ~2450 °С. Оно характеризуется областью гомогенности (16—14 %). Соединения σ- и $\alpha_1$-фазы образуются по перитектическим, $\alpha_2$-фаза — по перитектоидной реакциям при температурах 2475, ~2120 и 1860 °С соответственно. Кристаллическая структура фаз приведена в табл. 5.21. Следует отметить широкие области гомогенности существования $\alpha_1$-, σ-фазы и $TaIr_3$ [9, 332].

*Ir — P.* Известно о существовании трех фосфидов: $Ir_2P$, $IrP_2$, $IrP_3$ (рис. 5.140) [9, 335, 404]. Со стороны Ir в системе наблюдается эвтектика при температуре ~1300 (1268) °С. Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 5.22.

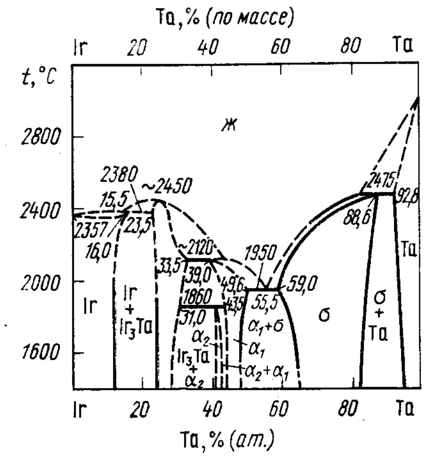



Рис. 5.139. Диаграмма состояния сплавов системы Ir—Ta

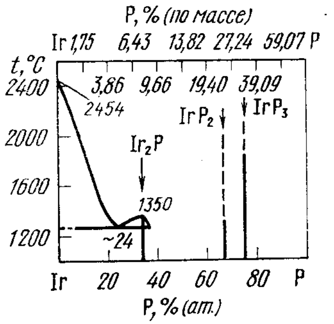



Рис. 5.140. Диаграмма состояния сплавов системы Ir—P

*Ir — As, Sb.* Известно о существовании двух соединений в системе Ir — As и трех соединений в системе Ir — Sb, кристаллическая структура которых приведена в табл. 5.22. Со стороны Sb при температуре 619 °C наблюдается вырожденная эвтектика [9, 332, 335, 404].

*Ir — Bi* [9, 332, 428]. При непосредственном сплавлении Ir и Bi не образуют соединений (рис. 5.141) [9, 332, 428]. В смеси компонентов, полученной при нагреве выше точки кипения Bi (1420 °C), были идентифицированы соединения $Ir_2Bi$ и IrBi. Металлографическими и рентгеновскими исследованиями установлено также образование в системе соединений $IrBi_2$ и $IrBi_3$, которые образуются по перитектическим реакциям при температурах 700—900 и 400—700 °C соответственно. Обе реакции протекают с малыми скоростями. Соединение $IrBi_2$ имеет ромбическую решетку $a=0{,}58$, $b=0{,}69$, $c=0{,}73$ нм [428].

*Взаимодействие иридия с элементами VI группы*

*Ir — Cr.* Диаграмма состояния представляет сложную систему с широкими областями твердых растворов на основе исходных компонентов и двумя промежуточными фазами (рис. 5.142) [9, 332, 429]. Максимальная растворимость Cr в Ir ~28 % (ат.). В области твердого раствора на основе Ir в области концентраций 16—28 % (ат.) Cr при понижении температуры наблюдается образование упорядоченной фазы со структурой типа $Cu_3Au$, границы существования которой требуют уточнения. Промежуточные фазы ε и β образуются по перитектическим реакциям при температурах ~2200 и 1750 °C и имеют области гомогенности 32—68 % Cr при 1750 °C и 73—82 % Cr при 1400 °C соответственно. Кристаллическая структура промежуточных фаз приведена в табл. 5.21. Максимальная растворимость Ir в Cr 12 %, снижается до 5 % при 1000 °C.

*Ir — Mo.* Диаграмма состояния системы исследована методами термического, микроструктурного и рентгеноструктурного анализов. Она представляет собой сложную систему с широкими областями твердых растворов и несколькими промежуточными фазами (рис. 5.143). Растворимость Mo в Ir при температуре 2300 °C составляет 22 % (ат.) и мало зависит от температуры, в то время как растворимость Ir в Mo



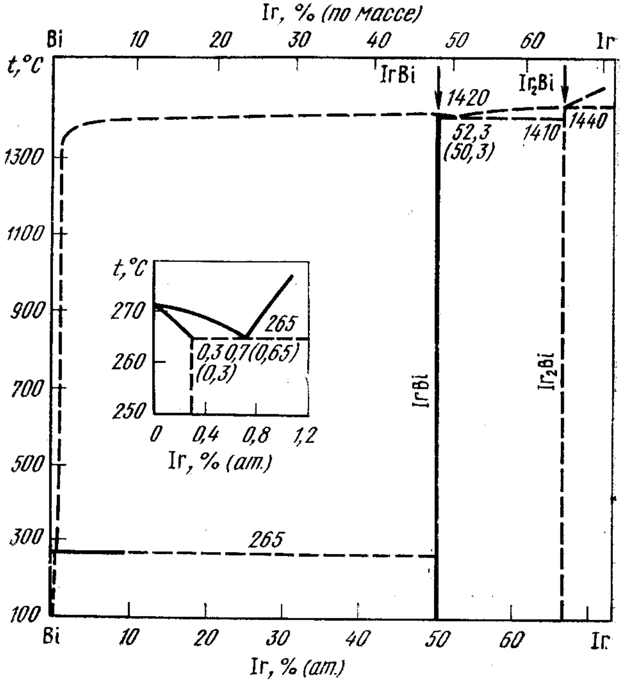



Рис. 5.141. Диаграмма состояния сплавов системы Ir—Bi

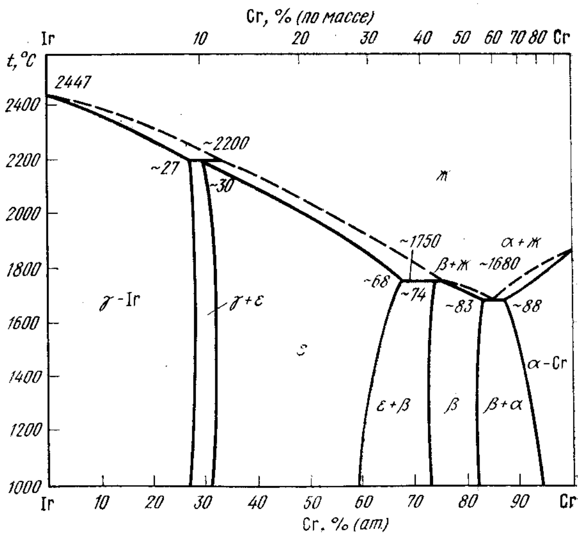



Рис. 5.142. Диаграмма состояния сплавов системы Ir—Cr

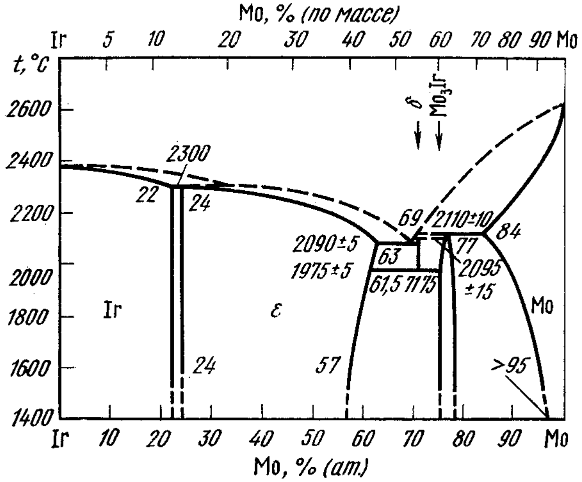
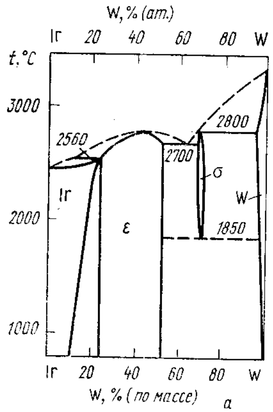



Рис. 5.143. Диаграмма состояния сплавов системы Ir—Mo

сильно зависит от температуры. Промежуточная ε-фаза образуется по перитектической реакции при 2300 °С и 24 % (ат.) Mo. Она существует в широком интервале концентраций от 24 до 57 % (ат.) Mo при 1600 °С. Кристаллическая структура ε-фазы гексагональная типа Mg. В области существования ε-фазы обнаружены две упорядоченные фазы: α-$MoIr_3$ и MoIr. α-$MoIr_3$ существует в интервале температур 1300—2290 °С и концентраций 60—62 % (ат.) Ir при 2290 °С и 58—66 % (ат.) Ir при 1420 °С. Она обладает кристаллической структурой типа $MgCd_3$ с восемью атомами в элементарной ячейке (см. табл. 5.21). Соединение $MoIr_3$ имеет узкую область гомогенности, существует в интервале температур 1300—1610 °С и обладает ромбической решеткой типа MgCd с четырьмя атомами в элементарной ячейке (см. табл. 5.21). В области ε-фазы предполагается два эвтектоидных превращения: (ε⇄α-$MoIr_3$+ +MoIr) и (ε⇄$Mo_3Ir$+MoIr) при ~1420 °С и 56 % (ат.) Ir и ~1400 °С и 44 % (ат.) Ir соответственно. σ-фаза образуется по перитектической реакции при 2095 °С и 71 % (ат.) Mo. Она существует в узком интервале концентраций и распадается эвтектоидно при 1975 °С. Она обладает тетрагональной решеткой типа β-U (см. табл. 5.21). Соединение ~$Mo_3Ir$ также образуется по перитектической реакции при 2110 °С и 77 % (ат.) Mo и существует в интервале от 75 до 78 % (ат.) Mo. Оно имеет кубическую структуру типа $Cr_3Si$ (см. табл. 5.21). В системе наблюдается эвтектическое взаимодействие σ- и ε-фаз при 2080 °С и 69 % (ат.) Mo [332, 429].

*Ir—W.* Диаграмма состояния построена методами металлографического, рентгеновского и микроспектрального анализов измерения температур плавления и микротвердости фаз [332, 431]. Диаграммы качественно подобны, за исключением реакции образования твердого раствора на основе Ir. На рис. 5.144 приведена диаграмма состояния системы Ir — W по данным работы [431] (см. рис. 5.144, *а*). Она представляет собой сложную систему с двумя промежуточными фазами. Отмечается широкая область твердых растворов на основе Ir: 22 % (ат.) W при 2560 °С и ~10 % (ат.) W при 1000 °С. По данным [332] (см.





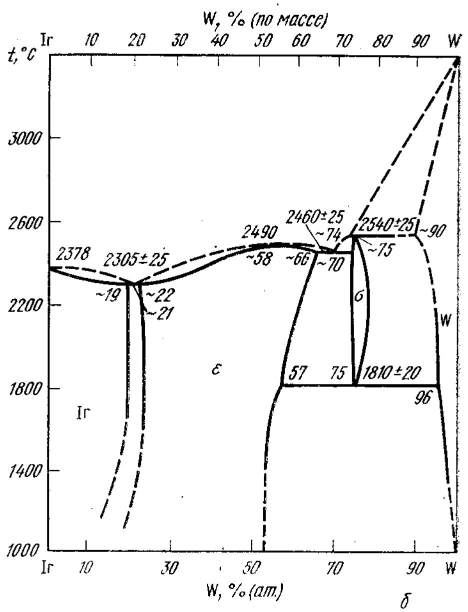




Рис. 5.144. Диаграмма состояния сплавов системы Ir—W по данным [431] (*а*) и [332] (*б*)

рис. 5.144, *б*) со стороны Ir наблюдается эвтектическое взаимодействие при 2305±25 °С и 21 % (ат.) W. Растворимость Ir в W невелика: 3 % (ат.) при 2000 °С и 1 % (ат.) при 1000 °С. Промежуточная ε-фаза плавится с открытым максимумом при температуре 2800±25 °С и существует в интервале гомогенности от 23 до 52 % (ат.) W. Микротвердость ε-фазы ~18500 МПа. В исследованном интервале температур (до 1200 °С) ε-фаза стабильна, имеет гексагональную структуру типа Mg (см. табл. 5.21). σ-фаза образуется по перитектической реакции при ~2800 °С и 70 % (ат.) W. Она существует в узком интервале концентраций 69—71 % (ат.) W и эвтектоидно распадается при 1850 °С. Микротвердость σ-фазы ~18500 МПа. Кристаллическая структура промежуточных фаз приведена в табл. 5.21. По данным работы [332], в системе наблюдается также еще две упорядоченные фазы при температурах ниже 1200 °С: WIr и $WIr_3$. Кристаллическая структура их также приведена в табл. 5.21.

*Ir — S, Se, Te.* Имеются данные о существовании четырех сульфидов: $Ir_2S_3$, IrS, $IrS_2$ и $Ir_3S_8$($IrS_{\sim 3}$); трех селенидов: $Ir_2Se_3$, $IrSe_2$($IrSe_{1,9}$) и $IrSe_{\sim 3}$; двух теллуридов: $IrTe_2$ и $Ir_3Te_8$. Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 5.22 [9, 332].

*Взаимодействие иридия с элементами VII группы*

*Ir — Mn.* Рентгенографическими и металлографическими исследованиями установлены границы фазовых областей в системе. Растворимость Mn в Ir 48 % (ат.) при 1350 °С и 41 % (ат.) при 650 °С. Максимальная растворимость Ir в γ-Mn составляет 32,5 % (ат.), β-Mn — 2,5 % (ат.), в α-Mn — 4,5 % (ат.). Промежуточная фаза $β_1$ существует в интервале концентраций ~50—64 % (ат.) Mn и имеет примитивную тетрагональную решетку при температуре ниже 940 °С. При более высоких температурах существует модификация со структурой CsCl. В твердом рас-

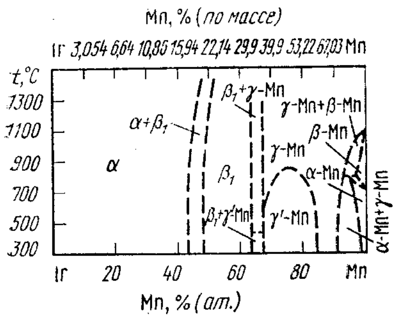



Рис. 5.145. Диаграмма состояния сплавов системы Ir—Mn

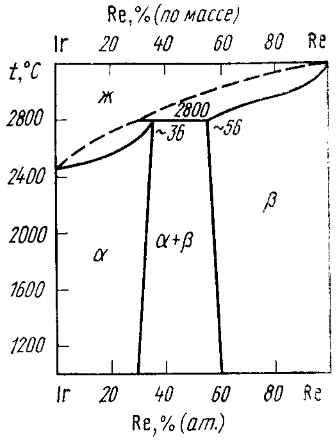



Рис. 5.146. Диаграмма состояния сплавов системы Ir—Re

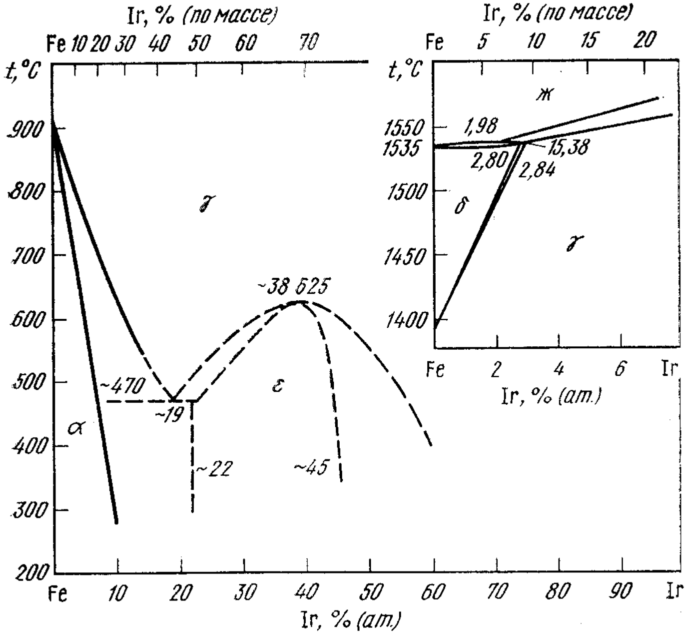



Рис. 5.147. Диаграмма состояния сплавов системы Ir—Fe

творе на основе γ-Mn при температурах ниже 900 °C вблизи состава $Mn_3Ir$ происходит упорядочение по типу $Cu_3Au$ (рис. 5.145) [9, 335].

*Ir — Tc.* В системе не обнаружено промежуточных фаз. Раствори-



мость Ir в Tc 70 % (ат.), Tc в Ir менее 25 % (ат.). Сплав с 25 % (ат.) Tc двухфазен [332].

*Ir — Re.* Диаграмма состояния системы построена методами измерения температур плавления, микроструктурного и рентгеноструктурного анализов (рис. 5.146) [9, 432]. Она представляет собой простую перитектическую диаграмму без промежуточных фаз. Растворимость Re в Ir 35 % (по массе) при температуре перитектики 2800 °C и 28 % при 1000 °C. Легирование Ir Re сопровождается значительным повышением твердости и уменьшением параметра решетки Ir. Растворимость Ir в Re ~40 % (по массе). Легирование Re Ir сопровождается уменьшением параметров решетки Re:

| | *a*, нм | *c*, нм | *c/a* | $V_{ат}$, нм³ |
|---|---|---|---|---|
| Re—10 % Ir . . . | 0,27610 | 0,44314 | 1,6050 | 1,4638 |
| Re—20 % Ir . . . | 0,27608 | 0,44052 | 1,5956 | 1,4548 |
| Re—30 % Ir . . . | 0,27578 | 0,43865 | 1,5006 | 1,4456 |
| Re—40 % Ir . . . | 0,27545 | 0,43739 | 1,5879 | 1,4382 |

### *Взаимодействие иридия с элементами VIII группы*

*Ir — Fe.* Для системы были установлены границы фазовых областей (рис. 5.147) [9, 332]: γ-Fe и Ir образуют непрерывный ряд твердых растворов. Промежуточная ε-фаза образуется при температуре ниже ~625 °C, интервал гомогенности этой фазы трудно установить из-за малой скорости образования. При 400 °C ε-фаза существует в интервале от 55 до 78 % (ат.) Fe. По мере увеличения содержания Fe параметры решетки ε-фазы уменьшаются от $a=0{,}265$, $c=0{,}429$ нм до $a=0{,}258$, $c=0{,}415$ нм. Увеличение содержания Ir в Fe приводит к стабилизации аустенита относительно γ/α-превращения и активации γ/ε-превращения [433].

*Ir—Co.* Известно, что Ir с β-Co образуют непрерывный ряд твердых растворов с минимумом на гипотетических кривых ликвидуса и солидуса. Граница β-области лежит между 25 и 50 % (ат.) Co (рис. 5.148) [9, 335].

*Ir—Ni.* Система исследована во всем интервале концентраций методами измерения параметров решетки, удельной электронной теплоемкости, магнитной восприимчивости и температуры Дебая. Установлено, что в системе образуется непрерывный ряд твердых растворов во всем интервале температур и концентраций. В работе [435] подтверждено отсутствие в сплавах второй фазы или фазы со сверхструктурой в интервале концентраций от 25 до 97 % (ат.) Ni. Период решетки всех сплавов имеет небольшое положительное отклонение от закона Вегарда. Диаграммы состояния систем Ir с Ru, Os и Rh приведены выше [434].

*Ir—Pd* [335, 351]. Диаграмма состояния системы исследовалась неоднократно. По данным работ [436], сплавы системы кристаллизуются с образованием непрерывных рядов твердых рас-

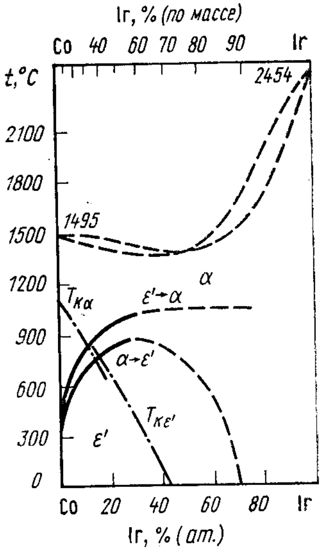



Рис. 5.148. Диаграмма состояния сплавов системы Ir—Co

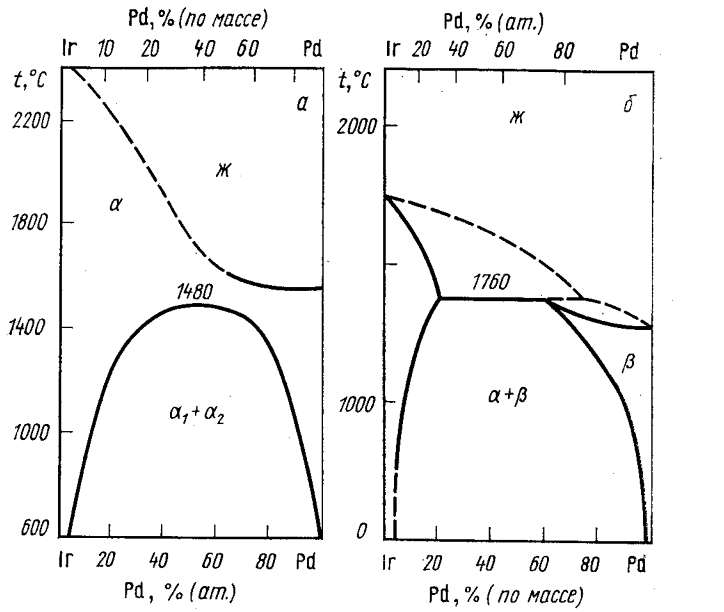



Рис. 5.149. Диаграмма состояния сплавов системы Ir—Pd по данным [436] (*а*) и [437] (*б*)

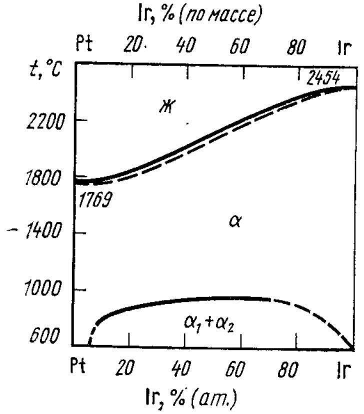



Рис. 5.150. Диаграмма состояния сплавов системы Ir—Pt

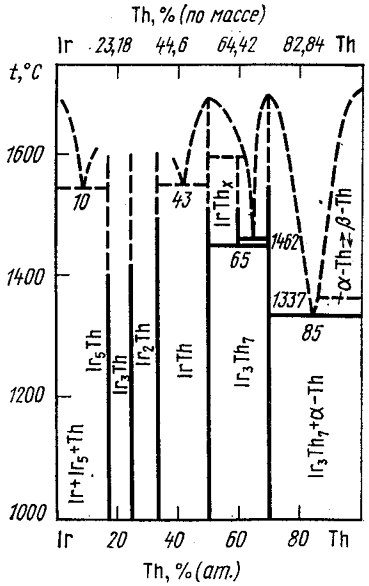



Рис. 5.151. Диаграмма состояния сплавов системы Ir—Th

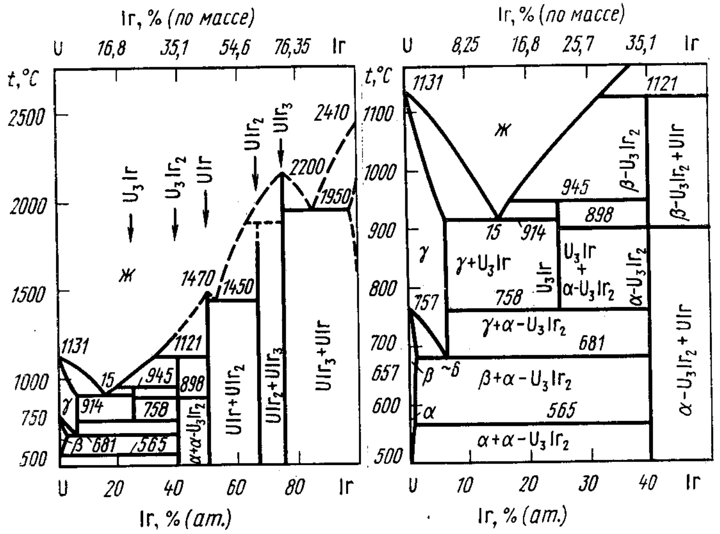



Рис. 5.152. Диаграмма состояния сплавов системы Ir—U

творов. При понижении температуры ниже 1500 °C в системе наблюдался распад твердых растворов. Двухфазная область при низких температурах занимает большую часть диаграммы (рис. 5.149, *а*). По данным [437], диаграмма состояния системы представляет простую диаграмму состояния перитектического типа без промежуточных фаз (рис. 5.149, *б*). Максимальная растворимость Pd в Ir ~17 % (по массе) [25 % (ат.)], Ir в Pd 38 % (по массе) [25 % (ат.)]. Наблюдается сильная температурная зависимость взаимной растворимости компонентов, которая сопровождается заметным изменением твердости, прочности и удельного электросопротивления [438]. Двухфазная область (Pd+Ir) при 700 °C простирается от 5 до 81 % (по массе) Ir.

*Ir — Pt.* Сплавы системы кристаллизуются с образованием непрерывных рядов твердых растворов. При понижении температуры наблюдается распад твердых растворов (рис. 5.150). Критическая точка распада 845 °C [9, 332].

*Взаимодействие иридия с актиноидами*

*Ir — Th.* Методами металлографического и рентгеновского анализов сплавов системы установлено, что в интервале температур 1000—1600 °C существует шесть промежуточных фаз (рис. 5.151). Соединения $ThIr_5$, $ThIr_2$, ThIr и $Th_7Ir_3$ плавятся конгруэнтно при температурах >1500 °C, а $\sim ThIr_3$ и $ThIr_x$ [~60 % (ат.) Th] образуются по перитектическим реакциям. При 1462 °C $ThIr_x$ эвтектоидно распадается. В системе наблюдаются пять эвтектических взаимодействий: ($Ir+IrTh_5$), ($\sim ThIr_3+$ $+ThIr_2$) и ($ThIr_2+ThIr$) обнаружены при 10,23 и 43 % (ат.) Th (температура этих эвтектик выше 1500 °C), ($ThIr_x+Th_7Ir_3$) и ($Th_7Ir_3+Th$) при 65 и 85 % (ат.) Th и 1462 и 1337 °C соответственно. Растворимость компонентов не определялась [9, 332, 430].

*Ir — U.* Система исследовалась методами термического, микроструктурного и рентгеновского анализов. Диаграмма состояния системы характеризуется небольшой взаимной растворимостью компонентов с

пятью интерметаллическими соединениями (рис. 5.152) [9, 439]. Максимальная растворимость U в Ir 3 % (ат.) при 1950 °C, Ir в γ-, β- и α-U 5,5; 0,4 и 0,3 % (ат.) соответственно. Соединения $UIr_3$ и UIr плавятся конгруэнтно при 2000 и 1470 °C соответственно. $UIr_2$, $U_3Ir_2$ и $U_3Ir$ образуются по перитектическим реакциям при температурах >1850, 1121 и 945 °C. Предполагается, что соединение $U_3Ir_2$ имеет полиморфное превращение при 898 °C. Соединение $U_3Ir$ эвтектоидно распадается при температуре 758 °C. В системе наблюдаются три эвтектики: $(Ir+UIr_3)$, $(UIr_2+UIr)$ и $(U_3Ir+\gamma\text{-}U)$ при 1950, 1450 и 914 °C соответственно. Ir понижает температуру превращения γ/β до 681 °C, β/α до 565 °C.

*Ir — Pu.* Рентгеновским анализом сплавов в системе обнаружены три соединения: $PuIr_2$, $\sim Pu_5Ir_3$, $\sim Pu_5Ir_4$. Установлено, что $Pu_5Ir_4$ изоструктурно соединению $Pu_5Rh_4$, а $Pu_5Ir_3$ — $Pu_5Ru_3$ и $Pu_5Os_3$. Заметной растворимости Ir в ε- и δ-Pu не обнаружено, растворимость Pu в Ir при 1000 °C составляет 0,1 % [9, 351].

## 5.7. Двойные диаграммы состояния палладия

*Взаимодействие палладия с элементами I группы*

*Pd — Li.* Диаграмма состояния системы построена методами дифференциально-термического анализа (ДТА), микроструктурного и рентгеноструктурного анализов, измерения магнитных свойств и приведена на рис. 5.153 [9, 440, 442]. Методами ДТА и микроструктурного анализа в системе обнаружено восемь промежуточных фаз, однако существование $Li_5Pd$ и $Li_3Pd$ не было подтверждено рентгенографически. Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 5.23. Исследованы магнитные свойства сплавов [9]. Магнитная восприимчивость большинства сплавов положительна, но при содержании 40—50 % (ат.) Pd магнитная восприимчивость при комнатной температуре ~0. Сверхпроводимость сплавов, богатых Pd, не превышала 1,5 K.

*Pd — Na.* Максимальное понижение температуры плавления натрия на 0,4 °C достигается при содержании в нем 0,62 % (ат.) или 2,8 % (по массе) Pd [9, 351].

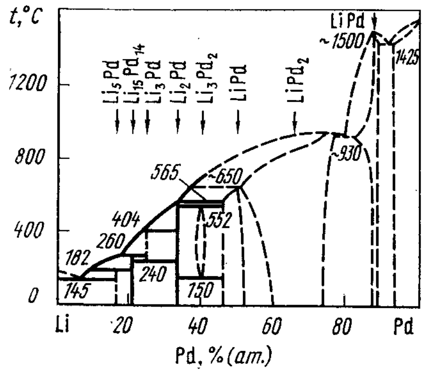



Рис. 5.153. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—Li

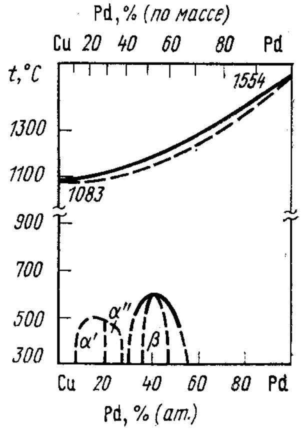



Рис. 5.154. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—Cu



ТАБЛИЦА 5.23

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ СОЕДИНЕНИЙ В СИСТЕМЕ Li—Pd [440, 442]

| Соединение | Тип структуры | Периоды решетки, нм |
|---|---|---|
| $LiPd_7$ | Куб., $LiPt_7$ | $a=0,7713\div0,7730$ |
| $LiPd_2$ | Гекс. (?) | $a=0,3836$, $c=0,4336$, $a/c=1,13$ |
| LiPd | Гекс., LiRh | $a=0,27406\div0,27673$, $c=0,4280\div0,41306$, $a/c=1,56\div\div1,49$ |
| LiPd | Куб., CsCl | $a=0,2977$ (0,2986) |
| $Li_3Pd_2$ | Куб., CsCl (?) | $a=0,2972$ |
| $Li_2Pd$ | Гекс., $AlB_2$ | $a=0,4222\div0,4241$, $c=0,2724\div\div0,2740$, $a/c=0,65$ |
| LiPd | Куб., $BiF_3$ | $a=0,6187$ |
| $Li_{15}Pd_4$ | Куб., $Cu_{15}Si_4$ | $a=1,0697\div1,0676$ |
| $Li_xPd$ | Куб. | $a=1,9009\div1,9347$ |

*Pd — Cu.* По данным многочисленных работ, сплавы кристаллизуются с образованием непрерывных рядов твердых растворов во всем интервале концентраций (рис. 5.154) [9, 351]. Анализ литературных данных, проведенный в работе [351], позволил считать, что в системе при низких температурах существуют две упорядоченные фазы, близ-

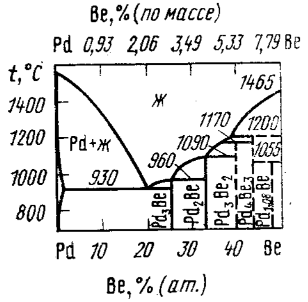



Рис. 5.155. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—Be

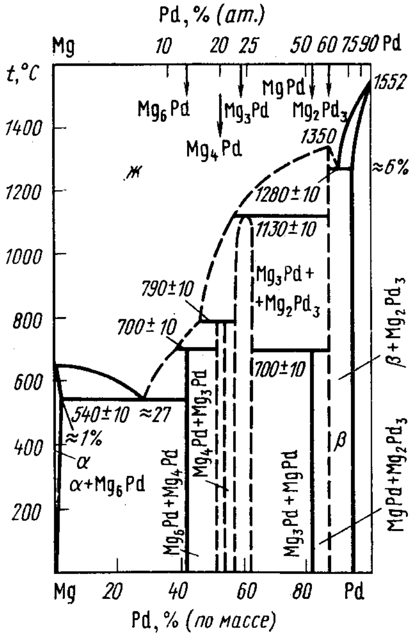



Рис. 5.156. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—Mg

кие к стехиометрическим составам PdCu и $PdCu_3$. В интервале концентраций 10—25 % (ат.) Pd наблюдалось образование тетрагональной структуры, основой для которой является субструктурная ячейка типа $Cu_3Au$. Полностью упорядоченная фаза имеет тетрагональную решетку: $a$=0,5826, $c$=0,7328 нм, с 20 атомами на элементарную ячейку. Упорядочение наблюдается в интервале концентраций 30—50 % (ат.) Pd и связано с образованием кубической структуры типа CsCl. Упорядоченная фаза PdCu имеет $a$=0,2973 нм [404]. Свойства сплавов Pd—Cu в закаленном состоянии с температур выше точек превращения изменяются по кривым, характерным для непрерывных рядов твердых растворов. В этом состоянии все сплавы прекрасно обрабатываются давлением вхолодную. Коррозионная стойкость сплавов понижается с увеличением концентрации Cu. Изменение степени порядка в сплавах приводит к изменению удельной теплоемкости при низких температурах и дебаевской температуры [443], электрических и химических свойств [444, 445].

***Взаимодействие палладия с элементами II группы***

*Pd — Be.* Диаграмма состояния до 50 % Be (рис. 5.155) [351] построена методами термического и микроструктурного анализов. Растворимость Be в Pd составляет 0,6—1,0 % (ат.) [0,05—0,09 % (по массе)] при 950 °С и менее 0,6 % (ат.) при 400 °С. Растворимость Pd в Be, по данным изменения периодов решетки и микроскопического анализа, составляет при 1200 °С 3,2 % (ат.) [28 % (по массе)], при 1000 °С 1,4 % (ат.) [434], при 800 °С 0,9 % (ат.) [391], при 600 °С 0,7 % (ат.) [7,7 % (по массе)]. На бериллиевой стороне диаграммы установлено существование соединений $Be_5Pd$ и $Be_{12}Pd$. Соединение BePd обладает кубической структурой типа CsCl ($B2$) с $a$=0,2819 нм. Структура соединения $Be_5Pd$ аналогична структуре Лавес-фазы типа $MgCu_2$ ($C15$) с $a$=0,5994 нм. $Be_{12}Pd$ обладает тетрагональной структурой с периодами решетки $a$=0,7271; $c$=0,4251 нм; $c/a$=0,585.

*Pd — Mg.* Диаграмма состояния построена методами термического, микроструктурного рентгеновского, фазового анализов измерения твердости и микротвердости фаз (рис.5.156) [351]. Растворимость Mg в Pd ~20 % (ат.) при температуре эвтектики; растворимость Pd в Mg не превышает 0,21 % (ат.) [1 % (по массе)] при температуре эвтектики и 0,12 % (ат.) [0,55 % (по массе)] при комнатной температуре. Эвтектические превращения в системе наблюдаются при температурах 540 и 1280 °С и 7,86 % (ат.) [27 % (по массе)] и 61—62 % (ат.) [88—89 % (по массе)] Pd соответственно.

Кристаллическая структура некоторых промежуточных фаз приведена ниже: MgPd обладает кубической структурой типа CsCl ($B2$) с $a$=0,316 нм; $Mg_{0,9}Pd_{1,1}$ — примитивной тетрагональной решеткой типа AuCu($L1_0$) с $a$=0,302; $c$=0,341 нм; $c/a$=1,13; $Mg_6Pd$ — кубической структурой с $a$=1,00 нм. Легирование Pd Mg сопровождается упрочнением его и повышением удельного электросопротивления до 50 мкОм·см при 8 % (по массе) Mg и уменьшением плотности на 25—30 %. Добавка Pd к Mg до 6 % (по массе) повышает его механические характеристики и прочность последнего при 300 °С. Легирование Mg Pd до 0,5 % (по массе) сопровождается небольшим снижением упругих свойств и коэффициента линейного теплового расширения.

*Pd — Ca.* Известно о существовании соединения $CaPd_2$ — Лавес-фазы со структурой типа $MdCu_2$ ($C15$) с $a$=0,7953 нм [9, 351]; PdCa со структурой типа CsCl с $a$=0,3515 нм [451] или 0,93522 нм [452].

*Pd — Sr.* Микроскопическими и рентгеноструктурными исследованиями системы обнаружены конгруэнтно плавящиеся соединения $SrPd_5$ и $SrPd_2$, между которыми образуется эвтектика [9, 351]. Кристаллическая структура фазы $SrPd_5$ типа $CaCu_5$, $a$=0,5261, $c$=0,4058 нм; фазы $SrPd_2$ — фазы Лавеса типа $MgCu_2$, $a$=0,7826 нм. Соединение



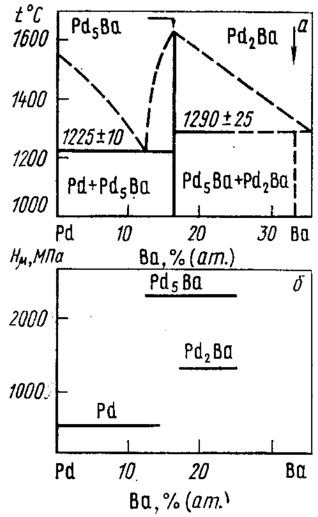



Рис. 5.157. Диаграмма состояния (*а*) сплавов и микротвердость фаз (*б*) сплавов системы Pd—Ba

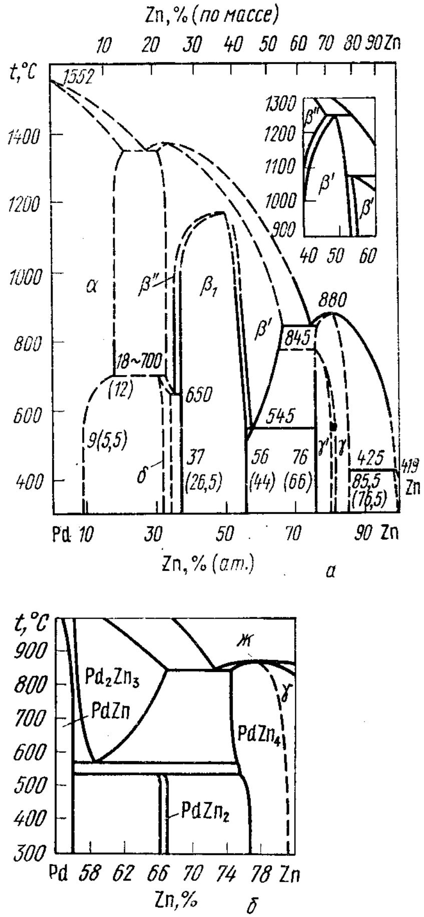



Рис. 5.158. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—Zn по Кестеру (*а*) и часть диаграммы состояния в области существования $Pd_2Zn_3$ (*б*)

SrPd обладает структурой CrB с периодами $a$=0,419, $b$=1,131, $c$=0,452 нм [452].

*Pd — Ba.* Диаграмма состояния построена методами термического, микроструктурного и рентгеноструктурного анализов, измерения твердости и микротвердости фаз, удельного электросопротивления (рис. 5.157) до 33 % (ат.) Ba [9, 351]. Кристаллическая структура соединений: $BaPd_5$ типа $CaCu_5$ с $a$=0,5494, $c$=0,4344 нм; $BaPd_2$ типа $MgCu_2$ с $a$=0,7953 нм. По данным работы [453], соединение $BaPd_5$ образуется по перитектике при температуре 1260 °С. Соединение BaPd так же, как и SrPd, обладает структурой типа CrB с $a$=0,435, $b$=1,179, $c$=0,468 нм [452].

*Pd — Zn.* Диаграмма состояния (рис. 5.158) [351] построена методами микроструктурного, рентгеноструктурного и термического анализов. Растворимость Zn в Pd ~18 % (ат.) при 780 °С и ~9 % (ат.) при 530 °С. Растворимость Pd в Zn незначительная. Кристаллическая

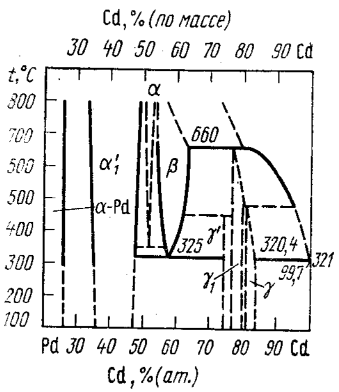



Рис. 5.159. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—Cd

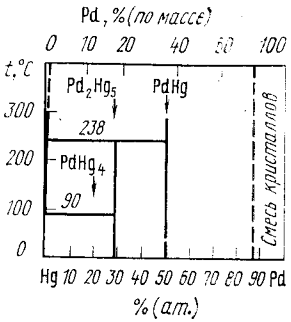


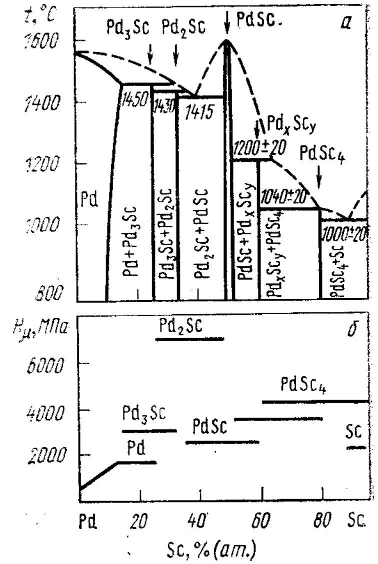

Рис. 5.160. Ориентировочная диаграмма состояния сплавов системы Pd—Hg

структура фаз: фазы β′ и β″ имеют после закалки одинаковую кубическую структуру типа CsCl ($B2$) с периодами $a=0{,}304$ нм при содержании 60,5 % (ат.) и $a=0{,}305$ нм при содержании цинка 32,5—34,6 % (ат.), фаза $\beta_1$ изоструктурна соединению CuAu ($L1_0$) с $a=0{,}413$ нм, $c/a=0{,}810$ при 44,5 % (ат.) Zn и с $a=0{,}409$ нм, $c/a=0{,}81$ при 52,2 % (ат.) Zn. Изучена структурная и термодинамическая стабильность фаз β′ и $\beta_1$. Высокая стабильность их связывается с переходом электронов от атомов Zn на *d*-уровень атомов Pd, наличие при этом ионной составляющей обеспечивает стабильность структур $B2$ и $L1_0$ в этой системе [454—457]. Уточнение диаграммы состояния в области концентраций 50—82 % (ат.) Zn приведено на рис. 5.158, *б* по данным работы [458]. По перитектоидной реакции при 530±10 °C образуется соединение $PdZn_2$, обладающее орторомбической *C*-центрированной структурой с $a=0{,}7525$, $b=0{,}7363$, $c=1{,}2307$ нм с 16 атомами Pd и 32 атомами Zn в элементарной ячейке. γ-фаза включает идеальный состав $Pd_5Zn_{21}$, равный 80,8 % (ат.) [70,02 % (по массе) Zn], обладает структурой γ-латуни с периодами решетки $a=0{,}907$ нм при 83 % (ат.) Zn; $a=0{,}902$ нм у границы γ-фазы со стороны Zn и $a=0{,}911$ нм при 81,6 % (ат.) Zn; η-фаза имеет гексагональную решетку с $c/a=1{,}55$.

*Pd — Cd*. Диаграмма состояния (рис. 5.159) построена методами термического, микроструктурного и рентгеноструктурного анализов. Растворимость Cd в Pd на основании измерения параметров решетки составляет 27 % (ат.), растворимость Pd в Cd незначительна. По данным работы [459] растворимость Cd в Pd при 1150 °C составляет 29,2 % (ат.), при 1140 °C 28 % (ат.), при 900 °C 26,8 % (ат.). Период решетки твердого раствора возрастает с 0,3892 нм для нелегированного Pd до 0,3978 нм при содержании 26,8 % (ат.) Cd. Кристаллическая структура промежуточных фаз: α′ имеет тетрагональную решетку типа CuAu ($L1_0$) с $a=0{,}228$, $c=0{,}362$ нм, $c/a=0{,}845$ при 49 % (ат.) Cd; $a=0{,}422\div0{,}427$ нм, $c/a=0{,}85\div0{,}84$ в интервале концентраций 39,7—46 % (ат.) Cd [459]. β-фаза имеет о. ц. к. решетку с $a=0{,}325$ нм при 58,8 % (ат.) Cd. γ-фаза в области гомогенности 80,7—83,3 % (ат.) Cd с кристаллической структурой γ-латуни имеет $a=0{,}996$ нм при 82,5 % (ат.) Cd. $\gamma_1$-фаза в области гомогенности 77—80 % (ат.) Cd



Рис. 5.161. Диаграмма состояния (*а*) сплавов и микротвердость (*б*) фаз сплавов системы Pd—Sc



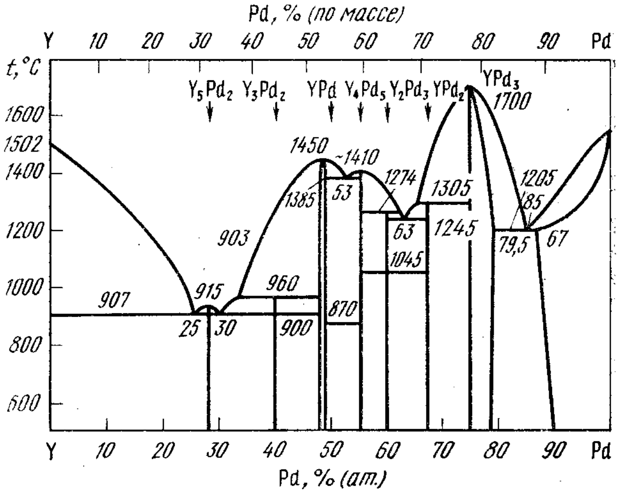




Рис. 5.162. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—Y

имеет более низкую симметрию с $a=0{,}993$ нм при 78 % (ат.) Cd. Еще одну модификацию представляет фаза γ′. Границы фазовых областей в системе были определены рентгенографически и подтверждены измерениями магнитной восприимчивости. При легировании Pd Cd наблюдается изменение свойств на 1 % (ат.) легирующей добавки: повышение твердости на 49 МПа, временного сопротивления на 28 МПа, удельного

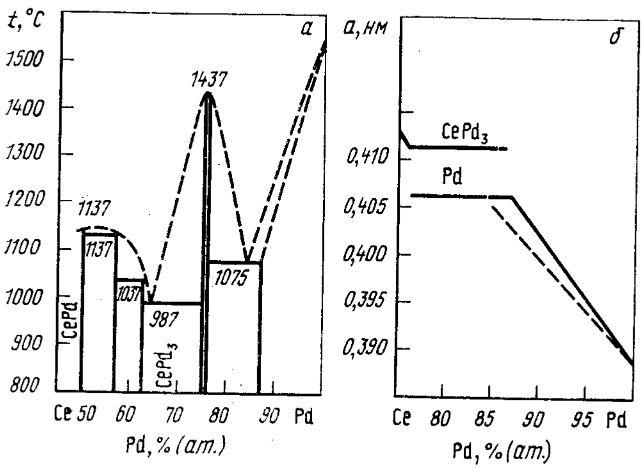



Рис. 5.163. Диаграмма состояния (*а*) сплавов системы Pd—Ce и изменение параметров решетки (*б*) твердых растворов на основе Pd

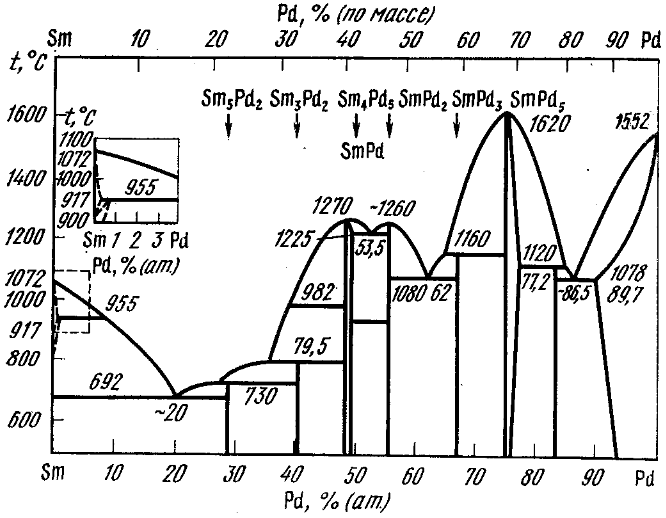


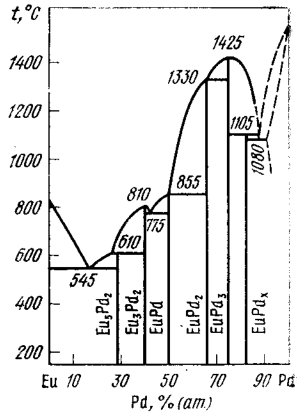

Рис. 5.164. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—Sm

электросопротивления на $1{,}34\cdot10^{-8}$ Ом·м, падение величины температурного коэффициента на $0{,}67\cdot10^{-3}$, абсолютной т. э. д. с. на 0,8 мкВ. Сплавы Pd с Cd в области твердого раствора технологичны и хорошо обрабатываются вхолодную.

*Pd — Hd.* Ориентировочная диаграмма состояния системы Pd — Hg (рис. 5.160) приведена по данным [460]. Подтверждено существование соединений $Pd_5Hg_2$, $PdHg_4$, PdHg, образующихся, вероятно, по пери-



**Рис. 5.165. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—Eu**



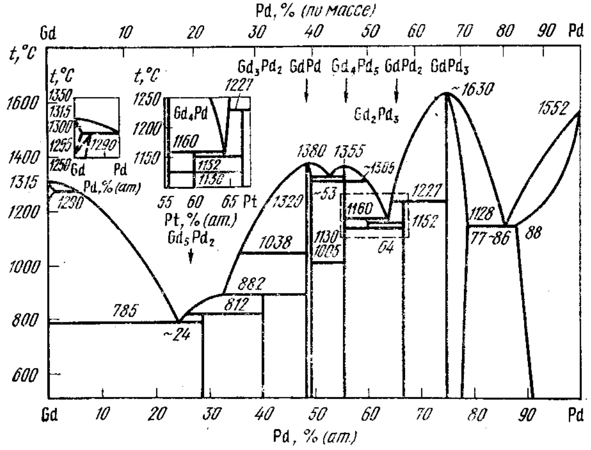




Рис. 5.166. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—Gd

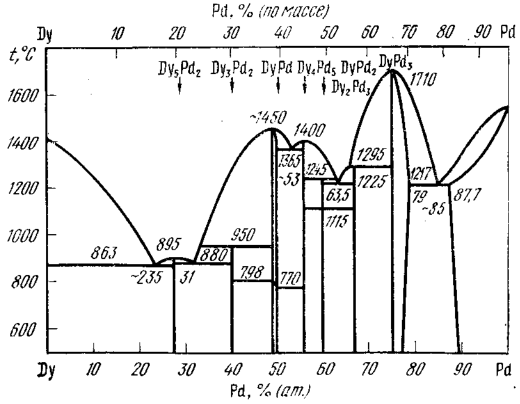



**Рис. 5.167. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—Dy**

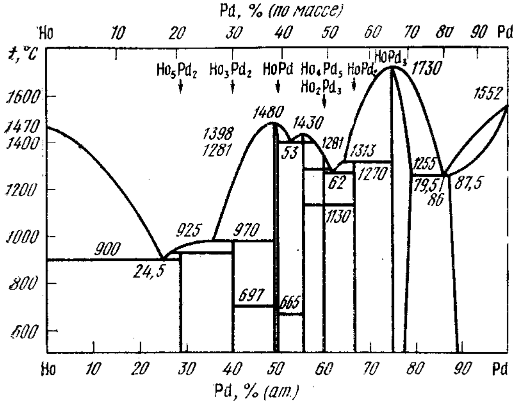



Рис. 5.168. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—Ho

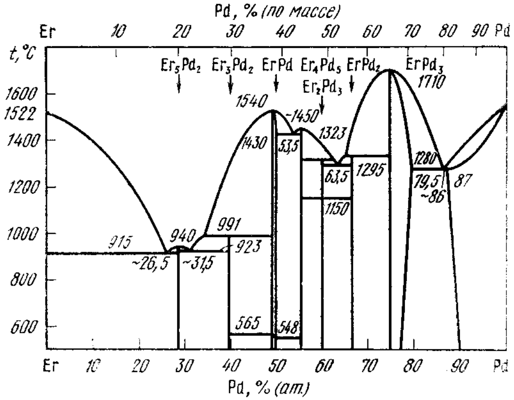



Рис. 5.169. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—Er

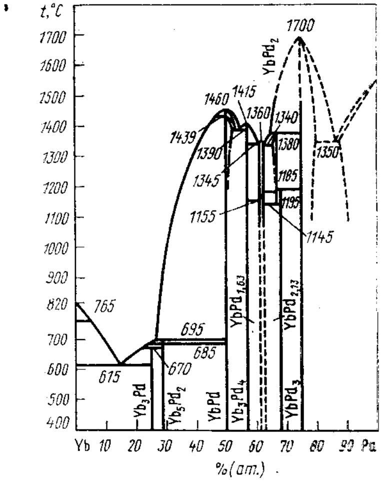



Рис. 5.170. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—Yb



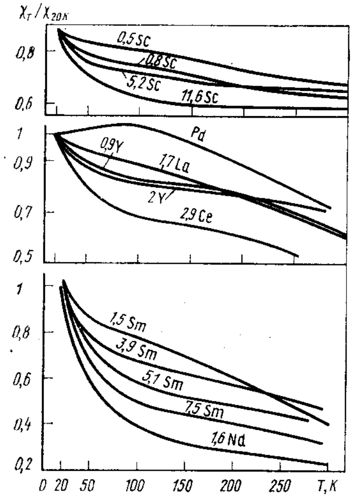



Рис. 5.171. Относительная магнитная восприимчивость сплавов Pd—РЗМ, % (по массе), в интервале температур 4,2—300 К

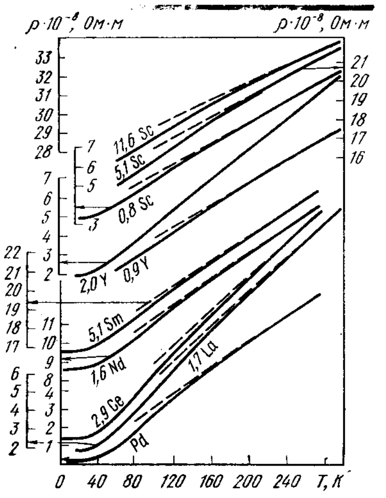



Рис. 5.172. Температурная зависимость электросопротивления сплавов Pd—РЗМ, % (по массе)

Рис. 5.173. Водородопроницаемость *I* сплавов Pd — РЗМ:
*1* — Pd; *2* — Pd—2La; *3* — Pd—2Nd; *4* — Pd—2Sm; *5* — Pd—2Nd (после активации мембраны)

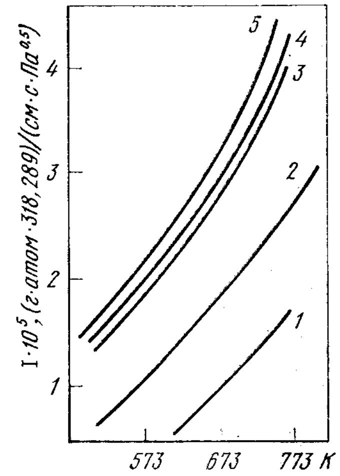
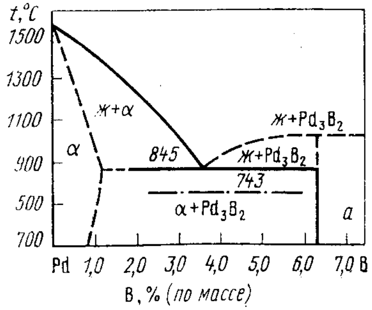



Рис. 5.174. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—B по данным [351] (*а*) и [401] (*б*)



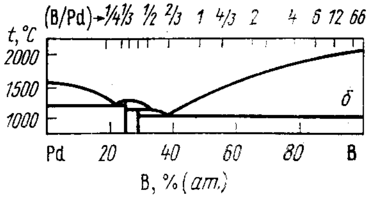



*ТАБЛИЦА 5.24*

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПАЛЛАДИЯ С РЗМ [9, 452, 461, 463, 467]

| Легирующий элемент | Растворимость в Pd, % (ат.) | *t* эвтектики, °С | Соединения $RPd_3$ | |
|---|---|---|---|---|
| | | | *t* образования, °С | параметры решетки, мм |
| Sc | 15 | 1450 | 1450 | 0,3981 |
| Y | 13 | 1205 | 1700 | 0,4068 |
| La | 1,5 | 1130 | — | 0,4235 |
| Ce | 13 | 1075 | 1437 | 0,4114 |
| Pr | — | — | — | 0,4130 |
| Nd | 1,5 | 1150 | — | 0,4130 |
| Sm | 10,3 | 1078 | 1620 | 0,4110 |
| Eu | 10 | 1080 | 1425 | 0,40869 |
| Gd | 12 | 1128 | 1630 | 0,40813 |
| Tb | — | — | — | 0,4069 |
| Dy | 12,3 | 1217 | 1710 | 0,4076 |
| Ho | 12,5 | 1255 | 1730 | 0,4064 |
| Er | 13 | 1280 | 1710 | 0,4056 |
| Yb | 16,5 | 1350 | 1700 | 0,4054 |
| Lu | — | — | — | 0,4028 |

Примечание. Все соединения $RPd_3$ имеют кристаллическую структуру типа $AuCu_3$ и плавятся конгруэнтно, за исключением соединения $SmPd_3$, которое образуется по перитектической реакции.

*ТАБЛИЦА 5.25*

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ФАЗ В СИСТЕМАХ ПАЛЛАДИЯ С РЗМ [9, 452, 461—464, 469, 470]

| Соединение | Тип структуры | Периоды решетки, нм | | |
|---|---|---|---|---|
| | | *a* | *b* | *c* |
| $Sm_{10}Pd_2$ | $(Sm_{10}Pd_2)$ | 2,4853 | 0,5765 | 1,6509 |
| $EuPd_2$ | $MgCu_2$ | 0,7458 | — | — |
| $Y_3Pd_4$ | $Pu_3Pd_4$ | 1,3147 | — | 0,5697 |
| $La_3Pd_4$ | $Pu_3Pd_4$ | 1,3860 | — | 0,5848 |
| $Ce_3Pd_4$ | $Pu_3Pd_4$ | 1,3669 | — | 0,5824 |
| $Pr_3Pd_4$ | $Pu_3Pd_4$ | 1,3595 | — | 0,5804 |
| $Nd_3Pd_4$ | $Pu_3Pd_4$ | 1,3541 | — | 0,5790 |
| $Sm_3Pd_4$ | $Pu_3Pd_4$ | 1,3387 | — | 0,5758 |
| $Gd_3Pd_4$ | $Pu_3Pd_4$ | 1,3265 | — | 0,5738 |
| $Tb_3Pd_4$ | $Pu_3Pd_4$ | 1,3178 | — | 0,5708 |
| $Dy_3Pd_4$ | $Pu_3Pd_4$ | 1,3131 | — | 0,5690 |
| $Ho_3Pd_4$ | $Pu_3Pd_4$ | 1,3070 | — | 0,5677 |
| $Er_3Pd_4$ | $Pu_3Pd_4$ | 1,3000 | — | 0,5671 |
| $Tm_3Pd_4$ | $Pu_3Pd_4$ | 1,2946 | — | 0,5657 |
| $Yb_3Pd_4$ | $Pu_3Pd_4$ | 1,2900 | — | 0,5654 |
| $Lu_3Pd_4$ | $Pu_3Pd_4$ | 1,2870 | — | 0,5642 |
| SmPd (H) | CrB | 0,377 | 1,065 | 0,456 |
| GdPd (H) | CrB | 0,373 | 1,060 | 0,455 |
| DyPd | CsCe | 0,3486 | — | — |



*Продолжение табл. 5.25*

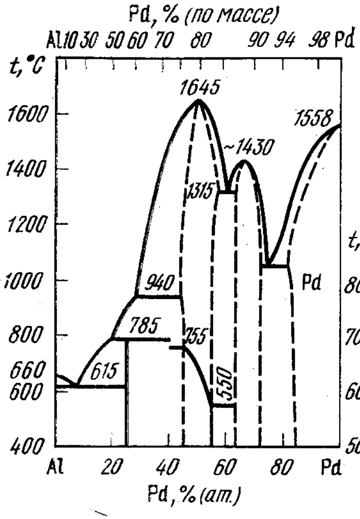
| Соединение | Тип структуры | Периоды решетки, нм | | |
|---|---|---|---|---|
| | | *a* | *b* | *c* |
| HoPd | CsCe | 0,3467 | — | — |
| ErPd | CsCe | 0,3455 | — | — |
| PdTm | CsCe | 0,344 | — | — |
| PdLu | CsCe | 0,342 | — | — |
| EuPd | CrB | 0,4097 | 1,1121 | 0,4447 |
| YbPd | CsCe | 0,3447 | — | — |
| $Y_3Pd_2$ | $Er_3Ni_2$ | 0,8750 | — | 1,6488 |
| $Gd_3Pd_2$ | $Si_2U_3$ | 0,784 | — | 0,389 |
| $Dy_3Pd_2$ | $Si_2U_3$ | 0,7767 | — | 0,3893 |
| $Ho_3Pd_2$ | $Si_2U_3$ | 0,7718 | — | 0,3909 |
| $Er_3Pd_2$ | $Si_2U_3$ | 0,7670 | — | 0,3906 |
| $Eu_3Pd_2$ | $Er_3Ni_2$ | 0,9204 | — | 1,7303 |
| $La_5Pd_2$ | $Er_3Ni_2$ | 0,9096 | — | 1,7303 |
| $Ce_3Pd_2$ | $Er_3Ni_2$ | 0,8981 | — | 1,7078 |
| $Y_5Pd_2$ | $Dy_5Pd_2$ | 0,961 | — | 1,36 |
| $Dy_5Pd_2$ | $Dy_5Pd_2$ | 0,958 | — | 1,356 |
| $Ho_5Pd_2$ | $Dy_5Pd_2$ | 0,945 | — | 1,335 |
| $Er_5Pd_2$ | $Dy_5Pd_2$ | 0,944 | — | 1,336 |
| $Eu_5Pd_2$ | $Mn_5C_2$ | 1,7299 | 0,6985 | 0,7919 |
| $Yb_5Pd_2$ | $Mn_5C_2$ | 1,6321 | 0,6550 | 0,7680 |
| $Pd_2Tb_5$ | $Dy_5Pd_2$ | 0,960 | — | 1,358 |
| $Y_3Pd$ | $Fe_3C$ | 0,7664 | 0,9678 | 0,6500 |

Примечание. Периоды решетки некоторых соединений имеют координату β: $Sm_{10}Pd_2$—90,88°; $Eu_5Pd_2$—97°15′; $Yb_5Pd_2$—97°32′.

*ТАБЛИЦА 5.26*

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, МАГНИТНЫЙ МОМЕНТ ($M_B$) И ТЕМПЕРАТУРА КЮРИ ($\theta_К$) СОЕДИНЕНИЙ $R_7Pd_3$ ТИПА $Th_7Fe_3$ [465, 466]

| Соединение | Параметры решетки, нм | | | $M_B$ | $\theta_К$, K |
|---|---|---|---|---|---|
| | *a* | *c* | *c/a* | | |
| $La_7Pd_3$ | 1,0388 | 0,6552 | 0,631 | — | — |
| $Ce_7Pd_3$ | 1,0212 | 0,6433 | 0,630 | 2,31 | 29 |
| $Pr_7Pd_3$ | 1,0167 | 0,6384 | 0,628 | 3,39 | 30 |
| $Nd_7Pd_3$ | 1,0113 | 0,6362 | 0,629 | 3,34 | 49 |
| $Sm_7Pd_3$ | 1,0014 | 0,6301 | 0,629 | — | — |
| $Gd_3Pd_3$ | 0,9980 | 0,6276 | 0,629 | — | — |



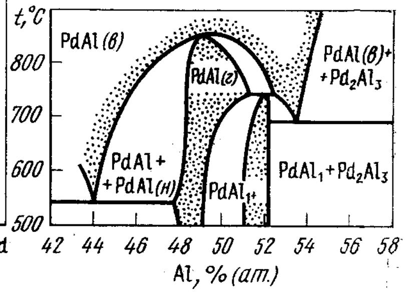




Рис. 5.175. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—Al

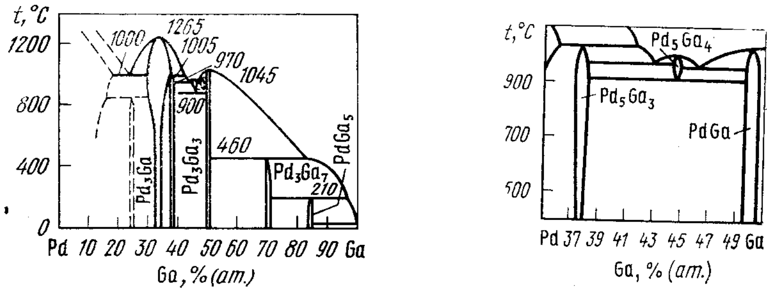



Рис. 5.176. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—Ga

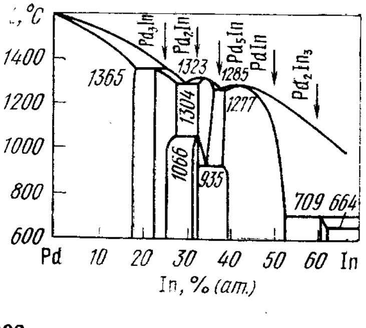



Рис. 5.177. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—In





**ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ ПАЛЛАДИЯ**

| Легирующий элемент | Содержание элемента, % (по массе) | Содержание элемента, % (ат.) | $t_{пл}$, °C | *a*, нм | HV, МПа | $\sigma_в$, МПа | $\chi \cdot 10^6$ | $\rho \cdot 10^{-8}$, Ом · м |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Pd | — | — | 1552 | 0,3883 | — | — | 5,68 | 9,9 |
| Sc | 0,22 | 0,5 | 1550 | 0,3884 | 800 | 270 | 4,92 | 10,7 |
| | 0,61 | 0,8 | 1545 | 0,3885 | 1020 | 286 | — | — |
| | 2,36 | 5,2 | 1525 | 0,3895 | 1500 | 434 | 1,88 | 21,1 |
| | 5,35 | 11,6 | 1490 | 0,3915 | 1800 | 448 | 1,00 | 34,9 |
| Y | 0,49 | 0,6 | 1540 | 0,3890 | 1130 | 387 | 4,78 | 10,6 |
| | 0,73 | 0,9 | 1520 | 0,3905 | 1110 | 540 | 4,28 | 10,8 |
| | 1,57 | 1,95 | 1510 | 0,3910 | 1430 | 704 | 4,00 | 15,2 |
| La | 2 | 1,54 | — | — | 1100 | — | 4,1 | 14,8 |
| Ce | 1,0 | 0,7 | 1475 | 0,3900 | 850 | — | — | 12,6 |
| | 3,83 | 2,9 | 1360 | 0,3910 | 1530 | 316 | 3,02 | 15,7 |
| | 5,10 | 4,2 | 1300 | 0,3930 | 1560 | 433 | 1,88 | 55,6 |
| | 12,3 | 9,8 | 1150 | 0,3990 | 2190 | 490 | — | — |
| Nd | 2,2 | 1,5 | 1450 | — | — | 372 | 5,28 | 17,8 |
| Sm | 2,2 | 1,5 | 1450 | 0,3900 | 1670 | 597 | 4,08 | 14,8 |
| | 5,55 | 3,9 | 1350 | 0,3925 | 2390 | 862 | 2,97 | 22,9 |
| | 7,11 | 5,1 | 1305 | 0,3930 | 2490 | 877 | 2,88 | 26,2 |
| | 10,6 | 7,5 | 1260 | 0,3960 | 2920 | 934 | 2,20 | 35,7 |

тектическим реакциям. Кристаллическая структура промежуточных фаз: при содержании 27,7 и 32 % (ат.) Pd обнаружено существование фазы со структурой, близкой к структуре γ-латуни, в интервале концентраций 35,9—39,8 % (ат.) Pd наряду с γ-фазой наблюдается еще одна фаза со структурой, похожей на структуру соединения $PtZn_2$. PdHg обладает структурой типа CuAu ($L1_0$) с $a=0{,}4284$ нм, $c/a=0{,}862$; $Pd_5Hg_2$ — тетрагональной структурой с $a=0{,}946_3$, $c=0{,}303_1$ нм, $c/a=0{,}320_3$.

*Взаимодействие палладия с элементами III группы*

Взаимодействие Pd со Sc, Y и РЗМ рассмотрено на основании работ [9, 314, 315, 461—476]. Известные диаграммы состояния, построенные методами термического, микроструктурного и рентгеновского анализов, измерения некоторых свойств, приведены на рис. 5.161—5.170. Кристаллическая структура промежуточных фаз и некоторые свойства их приведены в табл. 5.24—5.26. Влияние легирования на структуру и изменение физических свойств Pd в области твердых растворов приведено в табл. 5.27. На рис. 5.171—5.173 приведены температурные зависимости изменения электросопротивления, магнитной восприимчивости и водородопроницаемости от содержания легирующего элемента. В табл. 5.24 приведены также растворимости РЗМ в Pd и температуры эвтектических превращений со стороны Pd.

*Pd — B*. Ориентировочная диаграмма состояния Pd—B до 7 % (по массе), или 42 % (ат.) B приведена на рис. 5.174, *а*. Установлено, что сплавы, содержащие до 0,75 % (по массе), или 7 % (ат.) B, однофазны. Используя опубликованные экспериментальные данные по диаграмме состояния систем B с элементами аналогами Pd, расположение его

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ФАЗ В СИСТЕМАХ ПАЛЛАДИЯ С ЭЛЕМЕНТАМИ IIIB ПОДГРУППЫ

| Соединение | Тип структуры | Параметры решетки, нм |
|---|---|---|
| $Pd_3B_2$ | Гекс. | $a=0{,}648$, $c=0{,}342$, $c/a=0{,}529$ |
| $Pd_2Al$ | $Ni_2Si$ | $a=0{,}7760$, $b=0{,}5404$ |
| $Pd_5Al_3$ | $Rh_5Ge_3$ | $a=1{,}039$, $b=0{,}534$, $c=0{,}402$ |
| PdAl (В) | CsCl | $a=0{,}3043$ |
| PdAl (Н) | Гекс. | $a=0{,}3951$, $c=0{,}5603$ |
| PdAl | Монокл. | $a=0{,}968$, $b=1{,}514$, $c=0{,}524$, $\alpha$, $\beta=78{,}90°$ |
| PdAl (Н) | Гекс. | $a=1{,}5659$, $c=0{,}5251$ |
| $Pd_2Al_3$ | » | $a=0{,}421$, $c=0{,}509$ |
| $PdAl_3$ | Ромб. | $a=0{,}7071$, $b=0{,}7516$, $c=0{,}5077$ |
| $Pd_2Ga$ | $Ni_2Si$ | $a=0{,}7798$, $b=0{,}5482$, $c=0{,}4056$ |
| $Pd_5Ga_3$ | $Rh_5Ge_3$ | $a=1{,}049$, $b=0{,}541$ |
| $Pd_5Ga_2$ | $NiSi_2$ | $a=1{,}8369$, $b=0{,}5485$, $c=0{,}4083$ |
| PdGa | FeSi | $a=0{,}488$, $c=0{,}402$ |
| $PdGa_5$ | Тетр. | $a=0{,}6448$, $c=1{,}0003$ |
| **$Pd_3In$** | » | $a=0{,}406$, $c=0{,}379$ |
| $Pd_2In$ | $Ni_2Si$ | $a=0{,}822$, $b=0{,}560$, $c=0{,}421$ |
| PdIn | CsCe | $a=0{,}325$ |
| $Pd_2In_3$ | $Ni_2Al_3$ | $a=0{,}452$, $c=0{,}549$ |
| $PdIn_3$ | Деформированная γ-латунь | $a=0{,}942$ |
| $Pd_5In_3$ | $Rh_5Ge_3$ | $a=1{,}100$, $b=0{,}559$, $c=0{,}423$ |
| $Pd_3Tl$ | $TiAl_3$ (Н) | $a=0{,}4146$, $c=0{,}7497$ |
| | $ZrAl_3$ | $a=0{,}4146$, $c=1{,}5274$ |
| $Pd_2Tl$ | $Ni_2In$ (В) | $a=0{,}453$, $c=0{,}566$ |
| | $Ni_2Si$ (Н) | $a=0{,}8244$, $c=0{,}50726$ |
| $Pd_{13}Tl_9$ | $Pd_{13}Tl_9$ | $a=0{,}895$, $c=0{,}562$ |
| $PdTl_2$ | $CuAl_2$ | $a=0{,}6707$, $c=0{,}5743$ |

Примечание. В, Н — высоко- и низкотемпературная модификации соответственно.

в периодической системе и логику фазовых равновесий, авторы работы [401] предложили диаграмму состояния Pd—B (рис. 5.174, *б*).

*Pd—Al, Pd—Ga, Pd—In, Pd—Tl* [335]. Диаграммы состояния системы Pd—Al, Pd—Ga, Pd—In, Pd—Tl построены методами термического, микроструктурного и рентгеноструктурного анализов (рис. 5.175—5.178). Они представляют сложные системы с большим числом (от 4 до 8) химических соединений. Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 5.28. Растворимость Pd в Al, Ga, In незначительна. Максимальная растворимость Al в Pd ~16—18% (ат.), Ga ~18% (ат.), In ~20—21% (ат.), Tl ~2% (ат.). Во всех системах отмечается заметная температурная зависимость растворимости элементов в Pd. Влияние легирующих добавок Al, Ga и In на твердость и удельное электросопротивление Pd в области твердых растворов приведено в табл. 5.29. Ход кривых типичен для твердых растворов.



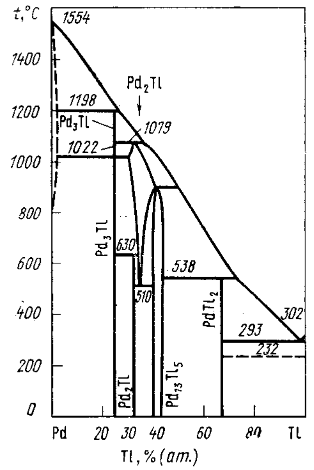



Рис. 5.178. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—Tl

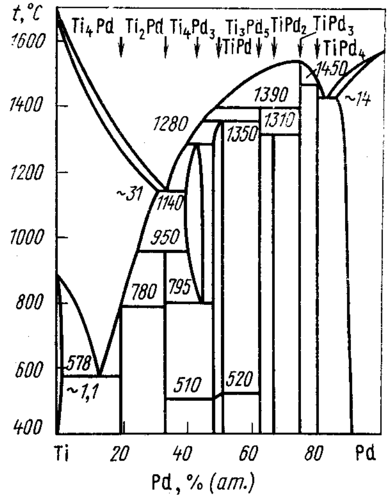



Рис. 5.179. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—Ti

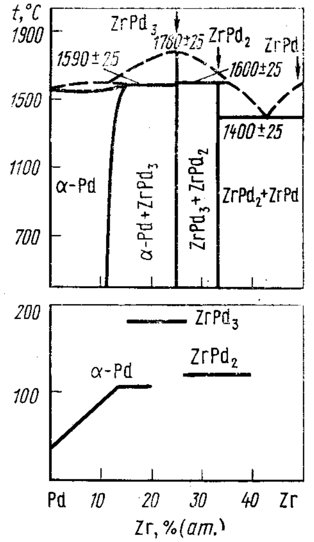



Рис. 5.180. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—Zr

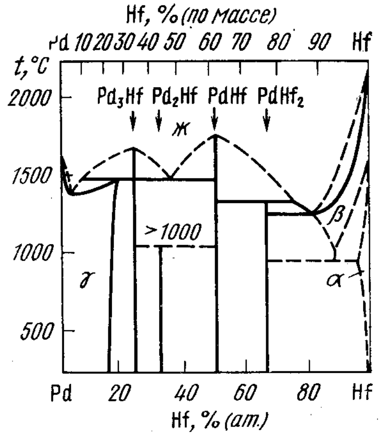



Рис. 5.181. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—Hf

Представляют интерес широкие области твердых растворов со структурой CsCe на основе соединений эквиатомного состава в системах Pd—Al и Pd—In. Соединение PdAl по мере понижения температуры претерпевает полиморфное превращение (см. рис. 5.175, *б*). Со-

ТАБЛИЦА 5.29

### ТВЕРДОСТЬ И УДЕЛЬНОЕ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ СПЛАВОВ ПАЛЛАДИЯ С АЛЮМИНИЕМ, ГАЛЛИЕМ И ИНДИЕМ

| Легирующий элемент | Содержание элемента | | HV, МПа | $\rho \cdot 10^{-8}$, Ом · м, при $t$, °С | | Т.к.с. $\alpha \cdot 10^{-3}$, град$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | % (ат.) | % (по массе) | | 25 | 100 | |
| Al | 2 | 0,52 | 720 | 16,0 | 19,0 | 2,6 |
| | 5 | 1,31 | 830 | 16,8 | 19,8 | 2,7 |
| | 10 | 2,73 | 1320 | 44,7 | 46,8 | 0,7 |
| | 15 | 4,27 | 2570 | 61,4 | 63,4 | 0,4 |
| Ga | 3,5 | 2 | 720 | 21,8 | 24,7 | 1,8 |
| | 9 | 5 | 800 | 23,9 | 26,7 | 1,5 |
| | 12 | 7 | 1200 | 38,4 | 40,5 | 0,7 |
| | 15 | 10 | 2290 | 51,4 | 52,9 | 0,4 |
| | 18 | 12 | 2770 | 68,0 | 70,4 | 0,4 |
| In | 1,87 | 2 | 680 | 19,4 | 21,7 | 1,6 |
| | 4,62 | 5 | 950 | 24,5 | 26,5 | 1,2 |
| | 9,4 | 10 | 1000 | 33,9 | 36,9 | 1,2 |
| | 14,2 | 15 | 1140 | 42,1 | 43,6 | 0,4 |

единение PdIn имеет широкую область гомогенности и стабильно в широком интервале температур [480—485]. Уникальной особенностью этого соединения, обладающего кристаллической структурой β-латуни, является его специфическая окраска, связанная с изменением порога поглощения при легировании Pd In [486, 487]. Некоторые свойства соединения PdIn в области гомогенности приведены в табл. 5.30.

*Взаимодействие палладия с элементами IV группы*

*Pd—Ti* [9, 351, 489]. Диаграмма состояния системы (рис. 5.179) приведена по данным работы [9]. Кристаллическая структура соединений

ТАБЛИЦА 5.30

### ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА СПЛАВОВ Pd—In

| Содержание In | | Фазовый состав | Цвет | HV, МПа | Т.к.л.р. $\alpha \cdot 10^{-6}$, град$^{-1}$ (500—700 °С) | $\rho \cdot 10^{-8}$, Ом · м, при 20 °С |
|---|---|---|---|---|---|---|
| % (по массе) | % (ат.) | | | | | |
| 0 | 0 | Pd | Серебристо-белый | 400 | 20,7 | 9,6 |
| 26,4 | 25 | $Pd_3In$ | Серый | 1600 | 13,5 | 15,9 |
| 35,0 | 33,3 | $Pd_2In$ | Светло-желтый | — | 17,8 | 12,9 |
| 39,3 | 37,5 | $Pd_5In_3$ | Желтый | 2600 | 16,6 | 19,0 |
| 42,0 | 40,8 | PdIn | Золотой | 2500 | 21,4 | 23,0 |
| 44,0 | 42,1 | PdIn | » | 2400 | 24,0 | 23,0 |
| 52,1 | 50,0 | PdIn | Сиреневый | 1750 | 18,1 | 13,0 |
| 55,0 | 53,1 | PdIn | » | 2500 | 20,6 | 21,6 |
| 60,0 | 57,1 | PdIn + + $Pd_2In_3$ | Серо-сиреневый | — | 14,3 | 21,0 |



ТАБЛИЦА 5.31

### КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ФАЗ В СИСТЕМАХ ПАЛЛАДИЯ С ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ IV—V ГРУПП

| Соединение | Тип структуры | Параметры решетки, нм |
|---|---|---|
| $TiPd_4$ | $Cu_3Au$ | $a=0,3985$ |
| $TiPd_3$ | $TiNi_3$ | $a=0,548$, $c=0,8976$ |
| $TiPd_2$ | $MoSi_2$ | $a=0,324$, $c=0,848$ |
| | $TiPd_2$ | $a=0,341$, $b=0,30$, $c=0,85$ |
| $Ti_3Pd_5$ | $(Ti_3Pd_5)$ | $a=0,3263$, $b=0,3263$, $c=1,1436$ |
| $Ti_2Pd_3$ | $Ti_2Pd_3$ | $a=0,4606$, $b=1,4329$, $c=0,4643$ |
| TiPd | CsCl | $a=0,3180$ |
| | AuCd | $a=0,456$, $b=0,281$, $c=0,489$ |
| $Ti_2Pd$ | $Zr_2Cu$ | $a=0,309$, $c=1,0054$ |
| $Ti_4Pd$ | $Cr_3Si$ | $a=0,5055$ |
| $ZrPd_4$ | Куб. | $a=0,39540$ |
| $ZrPd_3$ | $TiNi_3$ | $a=0,5612$, $c=0,9234$ |
| $ZrPd_2$ | $MoSi_2$ | $a=0,340$, $c=0,858$ |
| $Zr_2Pd$ | Тетр. | $a=0,328$, $c=0,332$ |
| | $Zr_2Cu$ | $a=0,466$, $c=0,364$ |
| | $MoSi_2$ | $a=0,3290$, $c=1,101$ |
| $HfPd_3$ | $TiNi_3$ | $a=0,5595$, $c=0,9192$ |
| $HfPd_2$ | $MoSi_2$ | $a=0,3410$, $c=0,8635$ |
| $Hf_2Pd$ | $Zr_2Cu$ | $a=0,3251$, $c=1,105$ |
| $VPd_3$ | $TiAl_3$ | $a=0,387$, $c=0,3867$ |
| | | $a=0,385$, $c=0,774$ |
| $VPd_2$ | Тетр. | $a=0,3882$, $c=0,3729$ |
| | $MoPt_2$ | $a=0,274$, $b=0,823$, $c=0,373$ |
| VPd | Куб. | $a=0,383$ |
| $V_3Pd$ | $Cr_3Si$ | $a=0,4816$ |
| $NbPd_3$ | $TiAl_3$ | $a=0,387 \div 0,384$, $c=0,398$ |
| $NbPd_2$ | $MoPt_2$ | $a=0,279$, $b=0,855$, $c=0,388$ |
| $Nb_3Pd_2$ | β-U, Nb—Ru | $a=0,989$, $c=0,511$ |
| | | $a=0,430$, $b=0,423$, $c=0,365$ |
| $TaPd_3$ | $TiAl_3$ | $a=0,387$, $c=0,794$ |
| $TaPd_2$ | $MoPt_2$ | $a=0,290$, $b=0,844$, $c=0,377$ |
| TaPd | Тетр. | $a=0,328$, $c=0,600$ |
| $Ta_4Pd$ (σ-фаза) | β-U | $a=0,964$, $c=0,502$ |

приведена в табл. 5.31. Максимальная растворимость Ti в Pd ~14 % (ат.), Pd в β-Ti ~31 % (ат.), α-Ti ~1,1 % (ат.).

Исследованы магнитная восприимчивость, удельное электросопротивление твердых растворов на основе Pd. Добавки Ti снижают парамагнитную восприимчивость Pd.

Добавки Pd (до 2 %) к Ti или к титановым сплавам значительно повышают коррозионную стойкость их в ряде агрессивных сред и делают возможным их использование в качестве конструкционных материалов для химической промышленности.

*Pd—Zr* [9, 351]. Диаграмма состояния построена методами термического, микроструктурного, рентгеновского анализов, измерения твердости и микротвердости фаз (рис. 5.180). Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 5.31. Максимальная растворимость Zr

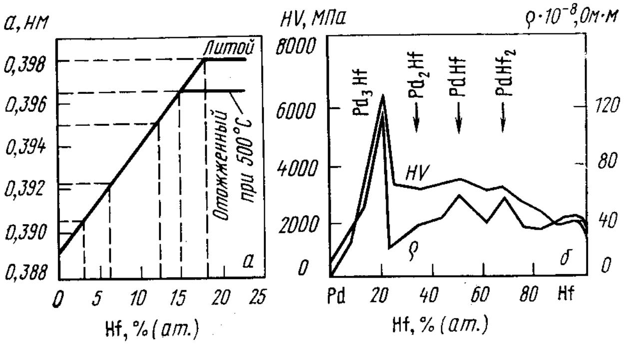



Рис. 5.182. Параметры решетки (*а*) и свойства (*б*) сплавов Pd—Hf

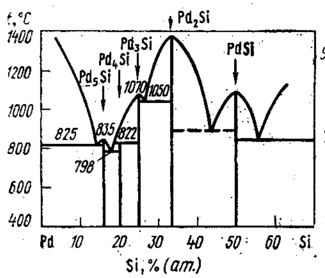



Рис. 5.183. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—Si

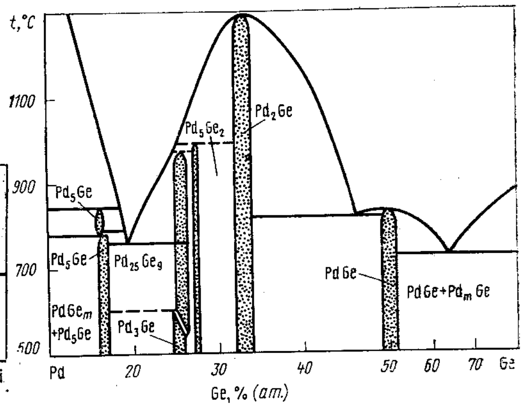



Рис. 5.184. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—Ge

в Pd достигает 15 % (ат.) при температуре перитектики и ~12 % (ат.) при 700 °C. Максимальная растворимость Pd в β-Zr ~11,5 % (ат.), в α-Zr ~0,1 % (ат.).

Добавки до 0,1 % Pd к Zr существенно повышают коррозионную стойкость Zr в водяном паре и тяжелой воде, добавки до 5 % влияют на скорость окисления Zr на воздухе при температуре 700—800 °C.

*Pd—Hf*. Диаграмма состояния системы построена методами термического, микроструктурного и рентгеновского фазовых анализов, измерения твердости, микротвердости фаз, удельного электросопротивления (рис. 5.181). Кристаллическая структура приведена в табл. 5.31. Отмечается большая растворимость Hf в Pd [~18 % (ат.) при температуре перитектики, 15 % (ат.) при 500 °C]. Кривые изменения свойств подтверждают положение фазовых областей в системе (рис. 5.182) [9].

*Pd—Si* [9]. Диаграмма состояния построена методами микроструктурного, термического и рентгеновского анализов (рис. 5.183). Кристаллические структуры промежуточных фаз приведены в табл. 5.32. Система характеризуется отсутствием взаимной растворимости компо-



ТАБЛИЦА 5.32

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ФАЗ В СИСТЕМАХ

| Соединение | Тип структуры | Параметры решетки, нм |
|---|---|---|
| $Pd_3Si$ | $Fe_3C$ | $a=0,5735$, $b=0,7555$, $c=0,5260$ |
| $Pd_2Si$ | $Fe_2P$ | $a=0,640$, $c=0,342$ |
| $Pd_9Si_4$ | Тетр. | $a=0,472$, $c=0,687$ |
| PdSi | MnP | $a=0,6122$, $b=0,5589$, $c=0,3375$ |
| $Pd_2Ge$ | $Fe_2P$ | $a=0,667$, $c=0,339$ |
| PdGe | MnP | $a=0,6246$, $b=0,5770$, $c=0,3474$ |
| $Pd_3Sn$ | Тетр. | $a=0,406$, $c/a=0,0915$ |
| $Pd_2Sn$ | $Ni_2As$ | $a=0,810$, $b=0,564$, $c=0,430$ |
| PdSn | MnP | $a=0,387$, $b=0,613$, $c=0,632$ |
| $PdSn_2$ | $CoGe_2$ | $a=b=0,6478$, $c=1,2155$ |
| $PdSn_3$ | Ортором6. | $a=0,646$, $b=0,649$, $c=1,717$ |
| $PdSn_4$ | $PtSn_4$ | $a=0,6384$, $b=0,641$, $c=1,147$ |
| $Pd_3Pb$ | $Cu_3Au$ | $a=0,4021$ |
| $Pd_3Pb_2$ | NiAs | $a=0,4465$, $c=0,5704$ |
| PdPb | $Ni_3Sn_4$ | $a=0,709$, $b=0,844$, $c=0,557$, $\beta=71°$ |
| $PdPb_2$ | $CuAl_2$ | $a=0,6849$, $c=0,5833$ |
| $Pd_{4,8}P$ | Монокл. | $a=0,50059$, $b=0,760$ |
| $Pd_7P_3$ | Ромбоэдрич. | $a=1,1976$, $c=0,7055$ |
| $Pd_5P$ | Ортором6. | $a=0,5978$, $b=0,7442$, $c=0,5165$ |
| $Pd_3As$ | $Fe_3P$ | $a=0,9974$, $c=0,4822$ |
| $Pd_2As$ | $Fe_2P$ (B) | $a=0,664$, $c=0,358$ |
| | | $a=0,357$, $c=0,665$ |
| $Pd_2As$ | Монокл. | $a=0,924$, $b=0,847$, $c=1,045$, $\beta=94°$ |
| | Гекс. | $a=0,979$, $c=0,661$ |
| $PdAs_2$ | $FeS_2$ | $a=0,598$ |
| $Pd_5As$ | Монокл. | $a=0,554$, $b=0,7723$, $c=0,842$, $\beta=99°$ |
| $Pd_5Sb_3$ | NiAs | $a=0,445$, $c/a=0,131$ |
| PdSb | NiAs | $a=0,4078$, $c=0,5593$, $c/a=0,1371$ |
| $PdSb_2$ | $FeS_2$ | $a=0,6452$ |
| $Pd_5Bi_3$ | NiAs | $a=0,446$, $c=0,584$ |
| $Pd_8Sb_3$ | Гекс. | $a=0,76152$, $c=4,3032$ |
| $Pd_{20}Sb_7$ | Ромбоэдрич. | $a=1,1734$, $c=1,1021$ |

нентов в твердом состоянии и представляет чрезвычайный интерес в качестве базовой для получения аморфных сплавов быстрой закалкой [9].

*Pd—Ge* [9]. Диаграмма состояния (рис. 5.184) построена методами микроструктурного, рентгеновского и термического анализов. В системе отмечается отсутствие взаимной растворимости компонентов. Кристаллические структуры промежуточных фаз приведены в табл. 5.32.

*Pd—Sn* [9] и *Pd—Pb* [9, 335, 494]. Диаграммы состояния систем (рис. 5.185 и 5.186) построены методами термического, микроструктурного и рентгеноструктурного фазового анализов. Отмечается большая [12—14 % (ат.)] растворимость Sn и Pb в Pd.

В работе [495] уточнена часть диаграммы, богатая Pb [до 24 % (ат.) Pd]. Pd практически нерастворим в Pb. Эвтектические превращения ($Pb+Pb_2Pd$) и ($Pb_2Pd+PbPd$) при 260±1 °C, 4,5 % (ат.) Pd и 448 °C, ~25 % (ат.) Pd соответственно.

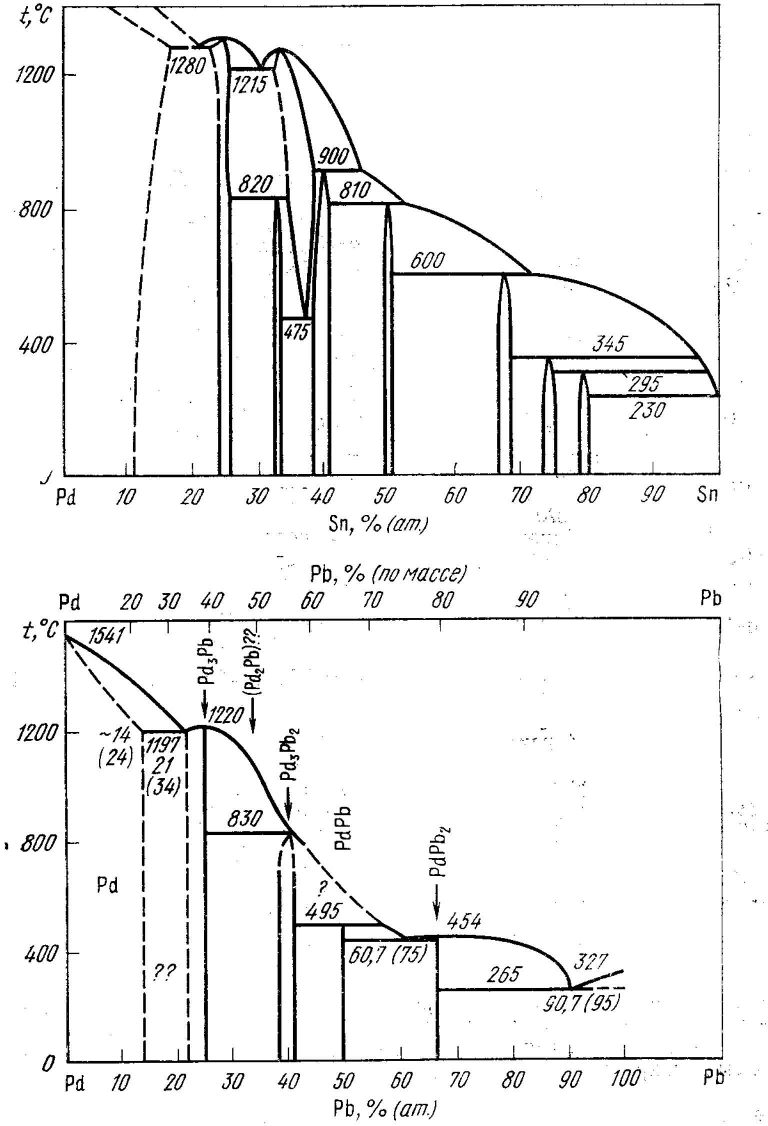



Рис. 5.185. Диаграмма состояния сплавов систем Pd—Sn и Pd—Pb

*Взаимодействие палладия с элементами V группы*

*Pd—V* [9, 351]. Диаграмма состояния системы построена методами термического, микроструктурного и рентгеновского анализов. Отмечается большая взаимная растворимость компонентов друг в друге. Кристаллические структуры промежуточных фаз приведены в табл. 5.31.



*Pd—Nb* [9, 351, 496]. Диаграмма состояния системы построена методами микроструктурного, рентгеновского и термического анализов (рис. 5.187, *а*). Наблюдается большая взаимная растворимость компонентов друг в друге: в Pd растворяется 31 % (ат.) Nb при 1610 °C, в Nb 36 % (ат.) Pd при 1520 °C. Подтверждено существование промежуточных фаз состава $NbPd_2$, $NbPd_3$ (две модификации) и NbPd. Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 5.31.

По данным работы [496], диаграмма состояния Pd—Nb имеет более сложный характер (рис. 5.187, *б*). Авторы подтвердили образование трех промежуточных фаз и большой взаимной растворимости компонентов друг в друге: ~20 % (ат.) Pd растворяется в Nb при 800 °C, 36 % (ат.) — при 1520 °C; в Nb растворяется ~31 % (ат.) Pd при 1610 °C и ~18 % (ат.) при температурах ниже 1500 °C. Главным результатом этой работы можно считать идентификацию промежуточных фаз, богатых Pd. Авторами отрицается существование σ-фазы в этой системе, но ранее она была обнаружена рядом исследователей и вопрос о ее существовании не следует считать решенным.

*Pd—Ta* [9, 351, 497]. Диаграмма состояния построена методами термического, микроструктурного и рентгеноструктурного анализов (рис. 5.188). В системе наблюдаются четыре промежуточные фазы. Однако нет единого мнения о механизме образования промежуточных фаз. По данным работы [9], ход кривых свойств подтверждает положение фазовых областей в системе (рис. 5.189). Кристаллические структуры промежуточных фаз приведены в табл. 5.31.

*Pd—P* [9, 351, 498]. Диаграмма состояния приведена на рис. 190, *а*. В системе обнаружено большое число промежуточных фаз, кристаллическая структура которых приведена в табл. 5.32. Рентгеновским методом учтена часть диаграммы состояния, прилегающая к соединению $Pd_7P_3$ (см. рис. 5.190, *б*) [498].

*Pd—As* [9, 351]. Диаграмма состояния системы построена методами термического, микроструктурного и рентгеновского анализов (рис. 5.191). Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 5.32. Соединения $Pd_2As$ и $Pd_5As_2$ сверхпроводящи, температура перехода 1,7 и ~0,40 К соответственно.

*Pd—Sb* [9, 351, 499—501]. Диаграмма состояния построена методами термического, микроструктурного и рентгеновского анализов (рис. 5.192, *а*). Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 5.32. Уточненная часть диаграммы состояния, полученная рентгеновским методом, представлена на рис. 5.192, *б*. По данным рентгенографического анализа, растворимость Sb в Pd составляет ~14 % (ат.) при 800—1000 °C.

*Pd—Bi* [9, 351]. Диаграмма состояния (рис. 5.193) построена методами термического, микроструктурного и рентгеноструктурного анализов. Отмечается широкая растворимость Bi в Pd. Кристаллическая структура промежуточных фаз приведена в табл. 5.32. Соединения, образующиеся в системе, не растворяются в азотной кислоте и не поглощают водород. Соединения системы Pd—Bi обладают сверхпроводимостью. Наиболее высокая температура перехода 4,25 К для β-$PdBi_2$.

*Взаимодействие палладия с элементами VI группы*

*Pd—Cr* [9, 351]. Диаграмма состояния (рис. 5.194) построена методами термического, рентгеноструктурного, микроструктурного анализов. Отмечается большая взаимная растворимость компонентов. В системе обнаружена одна промежуточная фаза PdCr, образующаяся в твердом состоянии по перитектоидной реакции при 570 °C. Она обладает тетрагональной гранецентрированной кристаллической структурой с параметрами $a = 0,3871$ нм, $c/a = 0,980$.

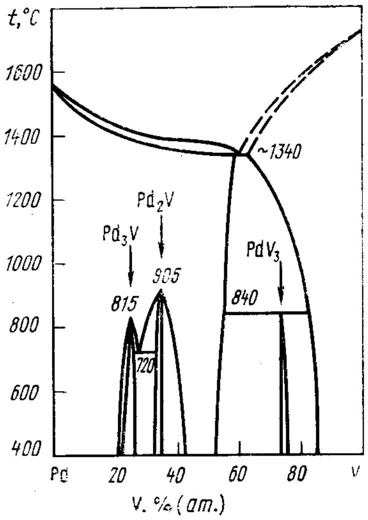
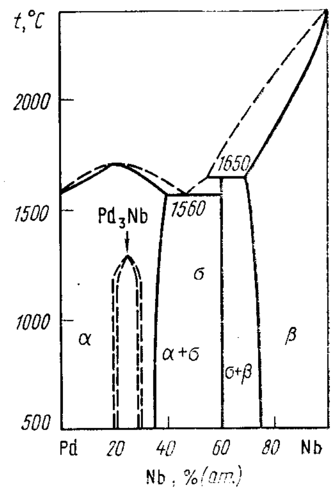



Рис. 5.186. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—V



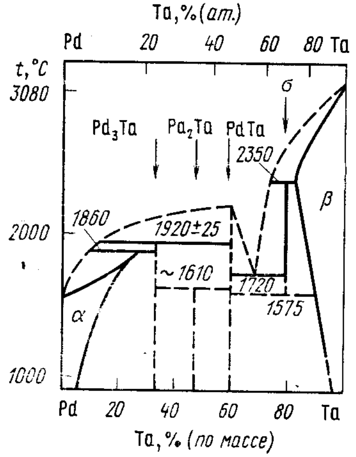




Рис. 5.188. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—Ta

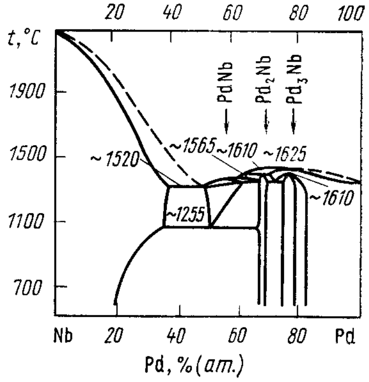
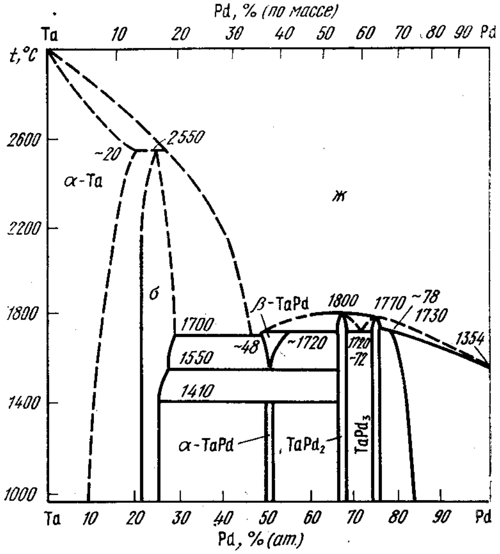



Рис. 5.187. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—Nb по данным [351] (*а*) и [496] (*б*)

*Pd—Mo* [9, 351]. Диаграмма состояния системы (рис. 5.195) построена методами термического, рентгеноструктурного и микроструктурного анализов. Диаграмма состояния системы является диаграммой перитектического типа с двумя ограниченными твердыми растворами и одним металлическим соединением, ε-фазой, обладающей г. п. у. структурой с параметрами $a=0{,}2671$, $c=0{,}4476$ нм, $c/a=1{,}62$.

*Pd—W* [9, 351]. Диаграмма состояния системы перитектического типа без промежуточных фаз (рис. 5.196). Сплавы, содержащие до





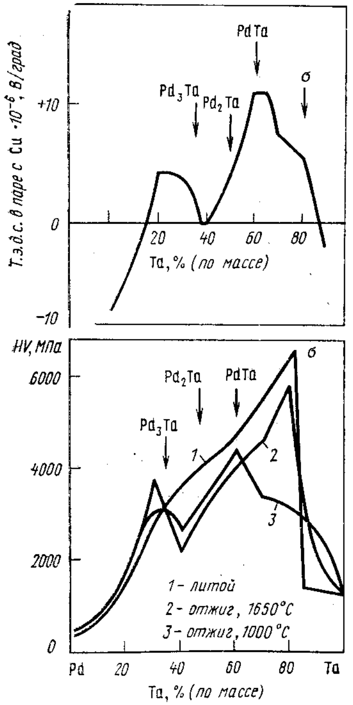




Рис. 5.189. Диаграмма состояния системы Pd—Ta и свойства сплавов этой системы

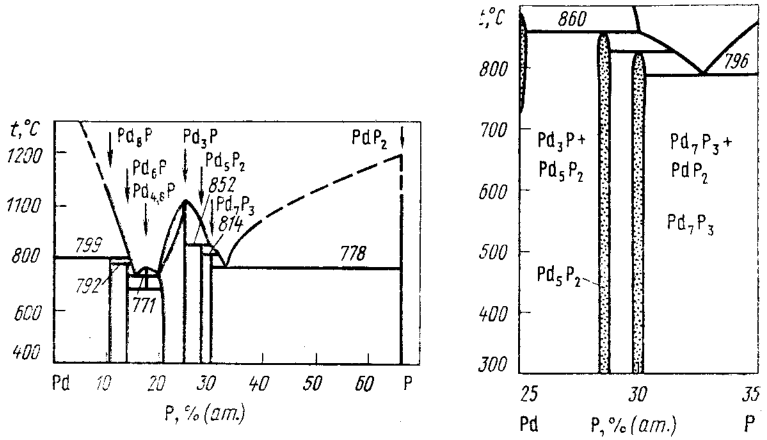



Рис. 5.190. Диаграмма состояния сплавов системы **Pd—P**

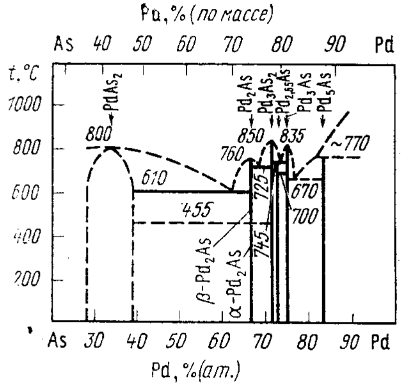



Рис. 5.191. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—As

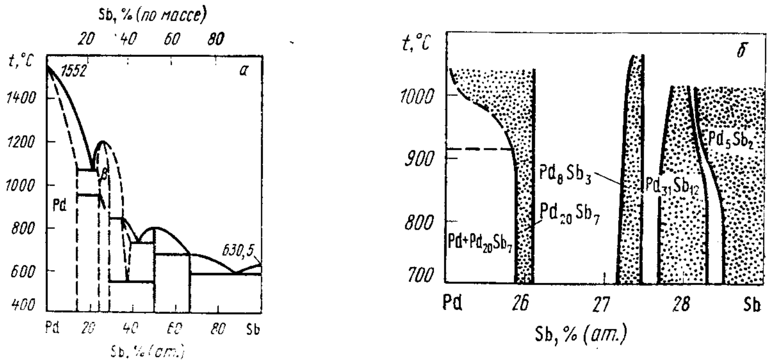



Рис. 5.192. Диаграмма состояния сплавов системы **Pd—Sb**.



*ТАБЛИЦА 5.33*

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ФАЗ В СИСТЕМАХ ПАЛЛАДИЯ С СЕРОЙ, СЕЛЕНОМ И ТЕЛЛУРОМ

| Соединение | Тип структуры | Параметры решетки, нм |
|---|---|---|
| PdS | Тетр. (PdS) | $a=0{,}643$, $c/a=1{,}031$ |
| $PdS_2$ | Ромбич. | $a=0{,}5460$, $b=0{,}5541$, $c=0{,}7531$ |
| $Pd_2Se_8$ | Куб. | $a=1{,}064$ |
| PdSe | (PdS) | $a=0{,}673$, $c=0{,}691$ |
| $PdSe_2$ | $FeS_2$ | $a=0{,}5741$, $b=0{,}5886$, $c=0{,}7691$ |
| PdTe | NiAs | $a=0{,}4135$, $c=0{,}5674$, $c/a=1{,}37$ |
| $PdTe_2$ | $CdI_2$ | $a=0{,}4036$, $c=0{,}5128$, $c/a=1{,}271$ |
| $Pd_3Te_2$ | $Rh_3Te_2$ | $a=0{,}790$, $b=1{,}2687$, $c=0{,}3858$ |

15 % (ат.) W — однофазные твердые растворы на основе Pd. Изменение удельного электросопротивления в зависимости от состава подтверждает положение фазовых областей в системе.

*Pd—S* [9, 351]. По данным термического, рентгенографического и тензометрического анализов, в системе Pd—S наблюдаются три стабильных сульфида (рис. 5.197). Кристаллическая структура приведена в табл. 5.33.

*Pd—Se* [9, 351]. Диаграмма состояния не построена. Кристаллическая структура известных промежуточных фаз приведена в табл. 5.33.

*Pd—Te* [9, 351, 501, 502]. Диаграмма состояния системы (рис. 5.198) построена методами термического, рентгеноструктурного и микроструктурного анализов, измерения микротвердости и электропроводности. В системе обнаружено шесть промежуточных фаз, кристаллическая структура которых приведена в табл. 5.33. Растворимость Te в Pd ~10 % (ат.).

*Взаимодействие палладия с элементами VII группы*

*Pd—Mn* [9, 351]. Диаграмма состояния (рис. 5.199) построена Раубом и Малером методами термического, низко- и высокотемпературного рентгеноструктурного и микроструктурного анализов. Максимальная растворимость в Pd 30 % (ат.) Mn. Pd малорастворим в α- и β-Mn, в γ-Mn растворяется до 20 % Pd. В более поздних работах отмечается образование упорядоченной структуры типа $AuCu_3$ в интервале концентраций 8—25 % (ат.). При содержании более 25 % (ат.) Mn стабильна сверхструктура MnPd с антифазными доменами, размер которых в одном направлении равен двум периодам элементарной ячейки и не зависит от состава. С увеличением концентрации Mn в сплавах возникают тетрагональные искажения решетки, степень которых достигает $c/a=0{,}92$ при 32 % (ат.) Mn [9]. При дальнейшем увеличении содержания Mn возникает сверхструктура типа CuAu.

Методами высокотемпературного, микроструктурного, рентгенографического и дилатометрического анализов и измерения твердости было установлено, что в эквиатомной области концентраций в системе Mn—Pd, кроме превращений CsCl→CuAu, существует еще один фазовый переход, связанный с образованием сверхструктуры неизвестного вида. Кристаллическая структура промежуточных фаз типа CuAu: $a=0{,}3913$, $c=0{,}387$ нм, $c/a=0{,}99$.

*Pd—Tc, Re* [9, 351]. Диаграммы состояния систем (рис. 5.200) представляют собой простые диаграммы перитектического типа без

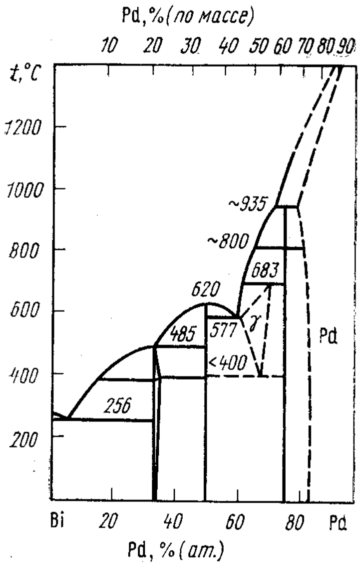



Рис. 5.193. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—Bi

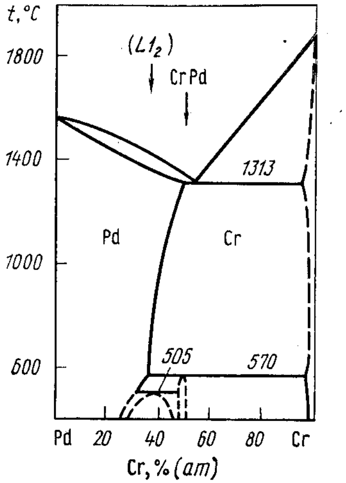



Рис. 5.194. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—Cr

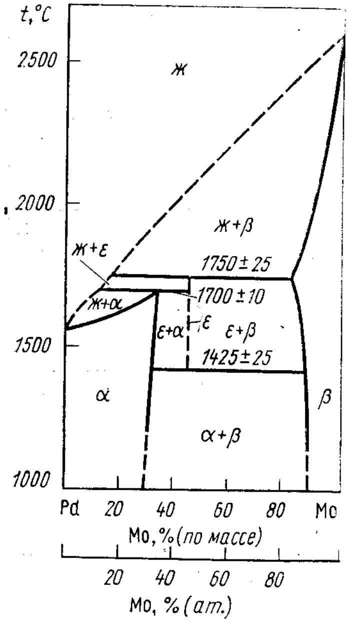



Рис. 5.195. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—Mo

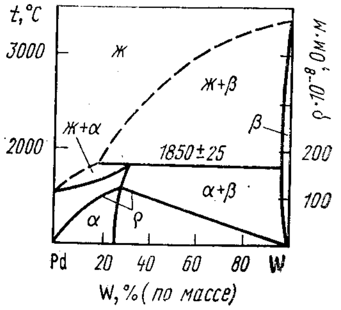



Рис. 5.196. Диаграмма состояния и удельное электросопротивление сплавов системы Pd—W



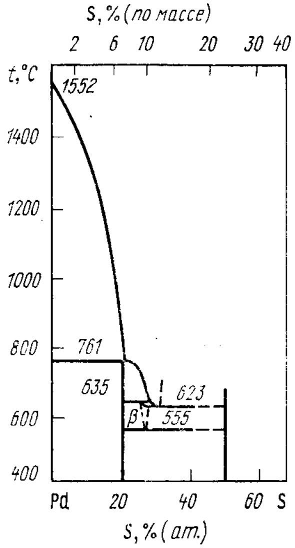



Рис. 5.197. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—S

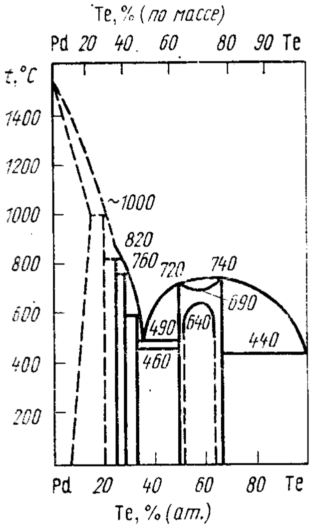



Рис. 5.198. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—Te

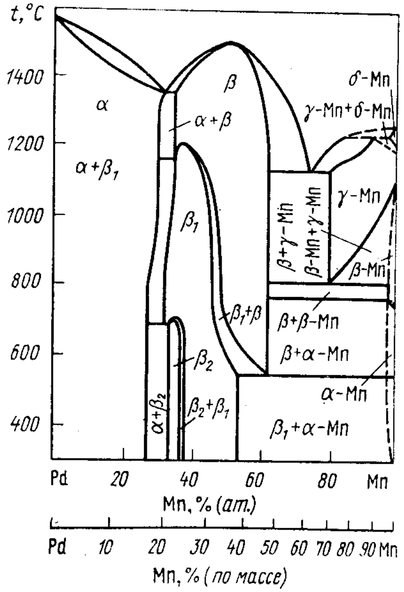



Рис. 5.199. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—Mn

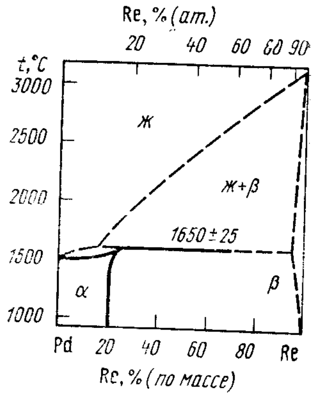



Рис. 5.200. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—Re

ТАБЛИЦА 5.34

**ПЕРИОДЫ РЕШЕТКИ α-ФАЗ ПРИ ЗАКАЛКЕ С РАЗНЫХ ТЕМПЕРАТУР В СИСТЕМЕ Pd—Co**

| Фаза | $t_{зак}$, °C | *a*, нм | *c*, нм | *c/a* |
|---|---|---|---|---|
| α′ | 700 | 3,820 | — | — |
| | 800 | 3,820 | — | — |
| α″ в области (α′ + α″) | 700 | 4,048 | 3,928 | 0,970 |
| | 800 | 4,071 | 3,952 | — |
| α″ в области (α″+Co) | 700 | 4,106 | 3,88 | 0,947 |
| | 800 | 4,118 | 3,912 | 0,949 |
| | Медленное охлаждение | 4,68 | 3,621 | 0,890 |

промежуточных фаз. Максимальная растворимость Re в Pd 11 % (ат.). Добавка Re к Pd сопровождается некоторым измельчением зерна. Легирование рением сопровождается повышением твердости и удельного электросопротивления, уменьшением параметров решетки Pd.

*Взаимодействие палладия с элементами VIII группы*

*Pd—Fe* [9, 351, 503—505]. Диаграмма состояния Pd—Fe построена методами термического и микроструктурного анализов, измерения твердости и температурного коэффициента электросопротивления. Сплавы кристаллизуются с образованием непрерывного ряда твердых растворов аустенитного класса. Температура плавления сплавов изменяется в зависимости от состава [минимум при 1304 °C и 48 % (ат.) Pd]. При понижении температуры γ-твердый раствор претерпевает превращения, связанные с полиморфным превращением железа и образованием химических соединений PdFe и $Pd_3Fe$ (рис. 5.201).

*Pd—Co* [9, 351]. Система изучена методами термического, микроструктурного, рентгеновского анализов, электронной микроскопии. Сплавы этой системы кристаллизуются с образованием непрерывного ряда твердых растворов (рис. 5.202). При более низких температурах установлено образование двух упорядоченных фаз: $CoPd_3$ (α′) со структурой типа $Cu_3Au$ и CoPd (α″) со структурой типа CuAu. Периоды решетки промежуточных фаз приведены в табл. 5.34.

*Pd—Ni* [9, 351]. Диаграмма состояния системы построена методами термического, микроструктурного и рентгеноструктурного анализов, измерения твердости, магнитных и электрических свойств. Сплавы системы кристаллизуются с образованием непрерывного ряда твердых растворов (рис. 5.203). При понижении температуры предполагается образование упорядоченных областей $Ni_3Pd$ и $NiPd_3$.

Диаграммы состояния Pd с Ru, Os и Ir рассмотрены ранее.

*Pd—Pt* [9, 351]. Диаграмма состояния представляет собой непрерывный ряд твердых растворов (рис. 5.204). Свойства сплавов приведены в табл. 5.35.

*Взаимодействие палладия с актиноидами*

*Pd—Th* [9, 351, 506, 507]. Диаграмма состояния построена методами дифференциально-термического, рентгеноструктурного и микроструктурного анализов. Установлено, что при легировании Pd торием [506,



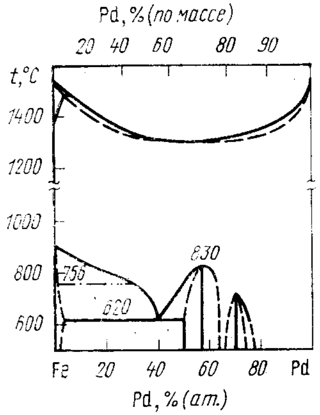



Рис. 5.201. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—Fe

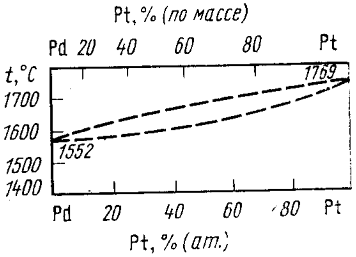



Рис. 5.204. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—Pt

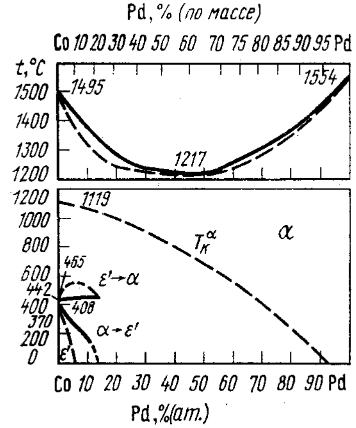



Рис. 5.202. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—Co

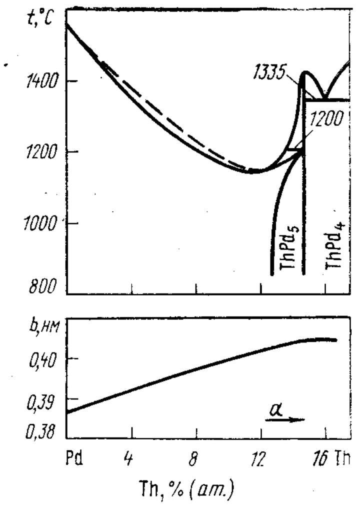



Рис. 5.205. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—Th и параметры решетки сплавов на основе Pd

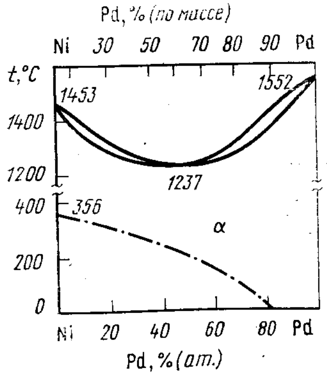



Рис. 5.203. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—Ni

ТАБЛИЦА 5.35

СВОЙСТВА СПЛАВОВ ПАЛЛАДИЙ — ПЛАТИНА

| Pd |  | НВ, МПа | $\sigma_в$, МПа | δ, % | $\rho \cdot 10^{-8}$ Ом · м, при *t*, °C |  | Т.к.с. $\alpha_{25-100} \times 10^{-3}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| % (по массе) | % (ат.) |  |  |  | 25 | 100 |  |
| 10 | 5,73 | 335 | 190,6 | 26,6 | 17,19 | 19,25 | 22,62 |
| 20 | 12,02 | 433 | 217,4 | 30 | 20,82 | 23,33 | 16,75 |
| 30 | 18,98 | 495 | 248,3 | 29,2 | 25,04 | 27,38 | 12,86 |
| 40 | 26,71 | 515 | 271,6 | 32,5 | 27,81 | 30,01 | 10,83 |
| 50 | 35,34 | 455 | 274,2 | 30,0 | 25,73 | 28,33 | 13,94 |
| 60 | 45,05 | 445 | 286,5 | 30,3 | 28,82 | 30,92 | 10,04 |
| 70 | 56,05 | 435 | 282,6 | 36,0 | 27,60 | 29,68 | 10,31 |
| 80 | 68,62 | 390 | 273,3 | 36,7 | 24,55 | 26,82 | 12,72 |
| 90 | 83,11 | 363 | 237,4 | 36,1 | 19,51 | 22,05 | 18,15 |

507] резко снижается его температура плавления, образуя минимум на кривой солидус при 13,6 % (ат.) Th и 1145 °C (рис. 5.205). Растворимость Th в Pd составляет 16,2 % (ат.) при 1200 °C. Кристаллическая структура промежуточных фаз приведена в табл. 5.36.

*Pd—Np* [508]. Данных о взаимодействии Pd с Np нет. Исследовано электрическое сопротивление сплавов Pd, содержащих до 13 % (ат.) Np. При содержании менее 7,5 % (ат.) Np на кривых температурной зависимости электросопротивления наблюдается минимум.

*Pd—U* [9, 351, 509, 510]. Диаграмма состояния системы построена методами термического, рентгеноструктурного и микроструктурного анализов (рис. 5.206). Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 5.36.

*Pd—Pu* [9, 351, 511—513]. Диаграмма состояния системы построена методами термического, микроструктурного и рентгеноструктурного

ТАБЛИЦА 5.36

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ФАЗ В СИСТЕМАХ ПАЛЛАДИЯ С АКТИНОИДАМИ

| Соединение | Тип структуры | Параметры решетки, нм |
|---|---|---|
| $Th_3Pd_5$ | ($Th_3Pt_5$) | $a=0,7149$, $c=0,3899$ |
| $ThPd_4$ | $Cu_3Au$ | $a=0,4100$ |
| $ThPd_3$ | $TiNi_3$ | $a=0,5856$, $c=0,9826$ |
| ThPd | FeB | $a=0,7249$, $b=0,4571$, $c=0,5856$ |
| $Th_2Pd$ | Тетр. ($CuAl_2$) | $a=0,7308$, $c=0,5960$ |
| $UPd_4$ | $Cu_3Au$ | $a=0,4068 \div 0,4061$ |
| $UPd_3$ | $TiNi_3$ | $a=0,5769$, $c=0,9640$ |
| $PuPd_3$ | $Cu_3Au$ | $a=0,4077 \div 0,4119$ |
| PuPd | FeB | $a=0,7036$, $b=0,4550$, $c=0,5663$ |
| $Pu_3Pd_4$ | Ромбоэдр. | $a=0,7916$, $\alpha=114,2°$ (в гекс. симметрии $a=1,3304$, $c=0,5783$) |



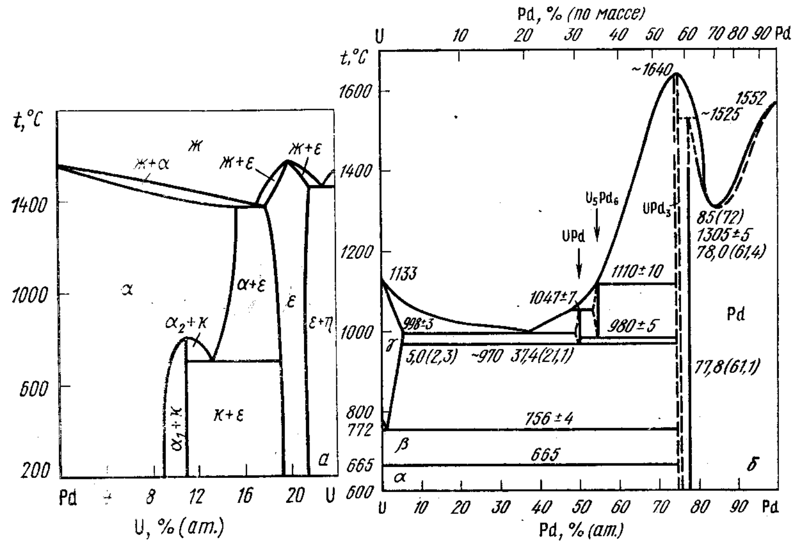



Рис. 5.206. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—U по данным [509] (*а*) и [351] (*б*)

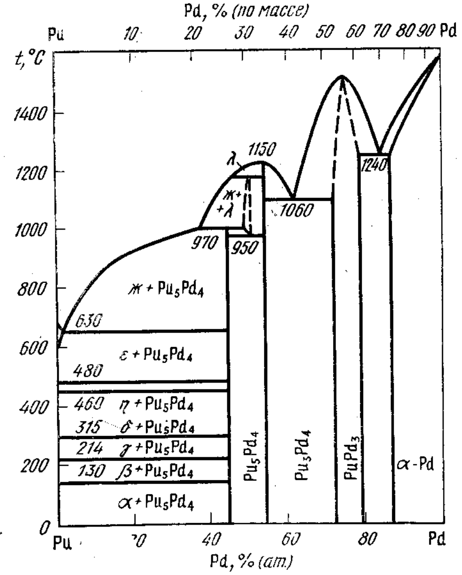



Рис. 5.207. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—Pu

анализов (рис. 5.207). Кристаллические структуры промежуточных фаз приведены в табл. 5.36.

## 5.8. Двойные диаграммы состояния платины

*Взаимодействие платины с элементами I группы*

Взаимодействие платины с щелочными металлами ограничено. Известно об образовании отдельных фаз в системах Pt с Li и Na [9, 441], кристаллическая структура которых приведена в табл. 5.37.

Взаимодействие Pt с Au и Ag рассмотрено ранее.

*Pt—Cu.* Сплавы системы исследовались неоднократно. По данным большинства авторов, сплавы кристаллизуются с образованием непрерывного ряда твердых растворов (рис. 5.208). При понижении температуры наблюдается образование упорядоченных фаз — соединений Н. С. Курнакова. Уточненные границы упорядочения в области PtCu приведены на рис. 5.208 [514]. Наибольшее число исследователей считают доказанным существование упорядоченных фаз при составах, соответствующих PtCu и $PtCu_3$. Однако в работах А. А. Рудницкого [320] и Преснякова [515, 516] сообщалось об областях упорядочения при составах, соответствующих $PtCu_5$, $PtCu_4$, $PtCu_7$.

*Взаимодействие платины с элементами II группы*

Взаимодействие Pt с щелочноземельными металлами недостаточно изучено. Известно о существовании отдельных промежуточных фаз, кристаллическая структура которых приведена в табл. 5.37.

*Pt—Mg* [9]. Диаграмма состояния еще не построена. Отмечается большая растворимость Mg в Pt [более 14 % (ат.)]. На рис. 5.209 схематически показано положение фазовых областей в системе. Предполагается, что в результате упорядочения образуется соединение $Pt_7Mg$.

*Pt—Ba.* Диаграмма состояния системы до 40 % (ат.) Ba построена методами измерения температуры плавления, микроструктурного и рентгеноструктурного фазового анализов, измерения твердости и микротвердости фаз [9]. В исследованном интервале температур и концентраций в системе обнаружены два соединения $Pt_5Ba$ и $Pt_2Ba$ (рис. 5.210). Растворимость Ba в Pt <0,05 % (ат.).

*Pt—Zn, Cd* [404]. Ориентировочные диаграммы состояния систем Pt—Zn и Pt—Cd приведены на рис. 5.211 и 5.212. Системы характеризуются образованием большого числа

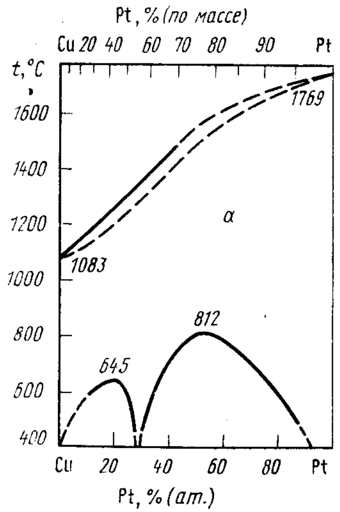



Рис. 5.208. Диаграмма состояния сплавов системы Pt—Cu

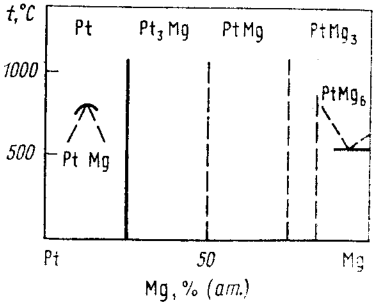



Рис. 5.209. Диаграмма состояния сплавов системы Pt—Mg



ТАБЛИЦА 5.37

ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ ФАЗЫ В СИСТЕМАХ ПЛАТИНЫ С ЭЛЕМЕНТАМИ А ПОДГРУППЫ

| Соединение | Тип структуры | Периоды решетки, нм |
|---|---|---|
| $LiPt_7$ | Куб. | $a=0{,}7758$ |
| $LiPt_2$ | $MgCu_2$ | $a=0{,}760$ |
| LiPt | CsCl | $a=0{,}2986$ |
| $Li_2Pt$ | Гекс. | $a=0{,}4200$, $c=0{,}2655$, $c/a==0{,}0632$ |
| $NaPt_2$ | $MgCu_2$ | $a=0{,}748$ |
| $Be_{21}Pt$ | γ-латунь | — |
| $Be_5Pt$ | $MgCu_5$ | $a=0{,}6004$ |
| $Be_{12}Pt$ | $ThMn_{12}$ | $a=0{,}7237$, $c=0{,}4252$ |
| $Be_{15}Pt$ | Гекс. | $a=2{,}213$, $c=2{,}712$ |
| $MgPt_7$ | Куб. сверхстр. | $a=0{,}7824$ при 14 % (ат.) Mg |
| $MgPt_5$ | Тетр. | $a=0{,}388$, $c=0{,}372$, $c/a=0{,}0961$ |
| $MgPt_3$ | Куб. | $a=0{,}3906$ при 28,4 % (ат.) Mg |
| MgPt | FeSi | $a=0{,}4863$ |
| $Mg_3Pt$ | $Na_3As$ | $a=0{,}4577$, $c=0{,}8322$ |
| $Mg_6Pt$ | Г. ц. к. | $a=2{,}011$ |
| $CaPt_2$ | $MgCu_2$ | $a=0{,}7629$ |
| $SrPt_5$ | $CaCu_5$ | $a=0{,}5397$, $c=0{,}4364$ |
| $SrPt_2$ | $MgCu_2$ | $a=0{,}7742$; $a=0{,}7777$ |
| $BaPt_5$ | $CaCu_5$ | $a=0{,}5505$, $c=0{,}4342$, $c/a=0{,}1617$ |
| $BaPt_2$ | $MgCu_2$ | $a=0{,}7920$ |
| $ScPt_3$ | $Cu_3Au$ | $a=0{,}3954$ |
| ScPt | CsCl | $a=0{,}3270$ |
| $YPt_5$ | $SmPt_5$ | $a=0{,}5240$, $b=0{,}9123$, $c=2{,}653$ |
| $YPt_3$ | $Cu_3Au$ | $a=0{,}40761$ |
| $YPt_2$ | $MgCu_2$ | $a=0{,}75936$ |
| YPt | FeB | $a=0{,}7010$, $b=0{,}4471$, $c=0{,}5552$ |
| $LaPt_5$ | $CaCu_5$ | $a=0{,}5385$, $c=0{,}4376$ |
| $LaPt_3$ | $Cu_3Au$ | $a=0{,}40745$ |
| $LaPt_2$ | $MgCu_2$ | $a=0{,}7774$ |
| LaPt | CrB | $a=0{,}3974$, $b=1{,}1037$, $c=0{,}4558$ |
| $CePt_5$ | $CaCu_5$ | $a=0{,}5365$, $c=0{,}4381$ |
| $CePt_3$ | $AuCu_3$ | $a=0{,}4162$ |
| $CePt_2$ | $MgCu_2$ | $a=0{,}77329$ |
| CePt | CrB | $a=0{,}3921$, $b=1{,}0920$, $c=0{,}4524$ |
| $PrPt_5$ | $CaCu_5$ | $a=0{,}5348$, $c=0{,}4385$ |
| $PrPt_3$ | $AuCu_3$ | $a=0{,}40650$ |
| $PrPt_2$ | $MgCu_2$ | $a=0{,}76470$ |
| PrPt | FeB | $a=0{,}7294$, $b=0{,}4560$, $c=0{,}5698$ |
| $PtNd_5$ | $CaCu_5$ | $a=0{,}5344$, $c=0{,}4393$ |
| $PtNd_3$ | $Cu_3Au$ | $a=0{,}40590$ |
| $Pt_2Nd$ | $MgCu_2$ | $a=0{,}76258$ |
| PtNd | FeB | $a=0{,}7256$, $b=0{,}4551$, $c=0{,}5675$ |
| $SmPt_5$ | $SmPt_5$ | $a=0{,}5305$, $b=0{,}9110$, $c=2{,}642$ |
| $SmPt_3$ | $Cu_3Au$ | $a=0{,}40633$ |
| $SmPt_2$ | $MgCu_2$ | $a=0{,}7662$ |
| SmPt | FeB | $a=0{,}7152$, $b=0{,}4525$, $c=0{,}5626$ |

| Соединение | Тип структуры | Периоды решетки, нм |
|---|---|---|
| $EuPt_5$ | $SmPt_5$ | a=0,5305, b=0,9100, c=2,636 |
| $EuPt_2$ | $MgCu_2$ | a=0,77050 |
| $GdPt_5$ | $SmPt_5$ | a=0,5289, b=0,9071, c=2,643 |
| $GdPt_2$ | $MgCu_2$ | a=0,76349; a=0,7577 |
| GdPt | FeB | a=0,7088, b=0,4502, c=0,5590 |
| $TbPt_5$ | $SmPt_5$ | a=0,5248; b=0,9092, c=2,644 |
| $TbPt_3$ | $Cu_3Au$ | a=0,40839 |
| $TbPt_2$ | $MgCu_2$ | a=0,75388 |
| TbPt | FeB | a=0,7018, b=0,4494, c=0,5561 |
| $DyPt_5$ | $SmPt_5$ | a=0,5237, b=0,9098, c=2,647; a=0,4072 |
| $DyPt_3$ | $Cu_3Au$ | a=0,40723 |
| $DyPt_2$ | $MgCu_2$ | a=0,75966; a=0,5466, b=0,4453, c=0,7118 |
| DyPt | FeB | a=0,6983, b=0,4478, c=0,5544 |
| $HoPt_5$ | $SmPt_5$ | a=0,5231, b=0,9091, c=2,649 |
| $HoPt_3$ | $Cu_3Au$ | a=0,4064 |
| $HoPt_2$ | $CuMg_2$ | a=0,7586 |
| HoPt | FeB | a=0,6951, b=0,4470, c=0,5532 |
| $ErPt_5$ | $SmPt_5$ | a=0,5229, b=0,9085, c=2,651 |
| $ErPt_3$ | $Cu_3Au$ | a=0,4053 |
| $ErPt_2$ | $MgCu_2$ | a=0,7575 |
| ErPt | FeB | a=0,6904, b=0,4454, c=0,5512 |
| $TmPt_5$ | $SmPt_5$ | a=0,5213, b=0,9071, c=2,649; a=0,4044 |
| $TmPt_3$ | $Cu_3Au$ | a=0,40423 |
| $TmPt_2$ | $MgCu_2$ | a=0,7556 |
| TmPt | FeB | a=0,6855, b=0,4446, c=0,5496; a=0,4032 |
| $YbPt_3$ | $Cu_3Au$ | a=0,40455 |
| $YbPt_2$ | $MgCu_2$ | a=0,7381 |
| $LuPt_3$ | $Cu_3Au$ | a=0,4030 |
| LuPt | FeB | a=0,6810, b=0,4417, c=0,5479 |
| $TiPt_8$ | $TiPt_8$ | a=0,8312, c=0,3897 |
| $TiPt_3$ | $Cu_3Au$ | a=0,3916 |
| $TiPt_3$ | $TiNi_3$ | a=0,552, c=0,902 |
| $Ti_3Pt_5$ | $Ti_3Pt_5$ | a=1,0953, b=0,5441, c=0,8169 |
| TiPt (B) | CsCl | a=0,3192 |
| TiPt (H) | AuCd | a=0,4592, b=0,2761, c=0,4838 |
| $Ti_3Pt$ | $Cr_3Si$ | a=0,5033 |
| $ZrPt_3$ | $Ti_3Ni$ | a=0,5645, c=0,9235, c/a=0,1635 |
| ZrPt | CsCl | a=0,331 |
| ZrPt | CrB | a=0,3409, b=1,0315, c=0,4277 |
| $Zr_5Pt_3$ | $Mn_5Si_3$ | a=0,8201, c=0,5405 |
| $HfPt_3$ | $TiNi_3$ | a=0,5646, c=0,9228, c/a=0,103 |
| $Hf_2Pt_3$ | $MoSi_2$ | a=0,343, c=0,873, c/a=0,254 |
| HfPt | CsCl | a=0,323 |
| HfPt | CrB | a=0,3435, b=1,0269, c=0,4288 |
| $Hf_2Pt$ | $Ti_2Ni$ | a=1,235 |





| Соединение | Тип структуры | Периоды решетки, нм |
|---|---|---|
| $VPt_3$ (B) | $Cu_3Au$ | a=0,387 |
| $VPt_3$ (H) | $TiAl_3$ | a=0,3860÷0,3847, c=0,7819÷÷0,8796 |
| $VPt_2$ | $MoPt_2$ | a=0,2724, b=0,8302, c=0,3786 |
| VPt (B) | CuAu | a=0,381, c=0,388 |
| VPt (H) | AuCd | a=0,442, b=0,269, c=0,476; a=0,4821÷0,4813 |
| $V_3Pt$ | $Cr_3Si$ | a=0,4808 |
| $NbPt_3$ (B) | — | a=0,5537, b=0,4870, c=0,2733, α=90°32′ |
| $NbPt_3$ (H) | $TiCu_3$ | a=0,457, b=0,554, c=0,448 |
| $NbPt_3$ (H) | $TiCu_3$ | a=0,5534, b=0,4873, c=0,4564 |
| $NbPt_2$ | $MoPt_2$ | a=0,279, b=0,844, c=0,395 |
| NbPt (H) | AuCd | a=0,462, b=0,278, c=0,498 |
| $Nb_2Pt$ | β-U | a=0,989, c=0,511 |
| $Nb_5Pt_2$ | σ-фаза | a=0,991, c=0,512 |
| $Nb_3Pt$ | β-W | a=0,5147÷0,5166 |
| $TaPt_4$ | $TiAl_3$ | a=0,858, c=1,060; a=0,391, c=0,794 |
| α-$TaPt_3$ | $TiCu_3$ | a=0,5538, b=0,4874, c=0,4560 |
| β-$TaPt_3$ | Монокл. | a=0,5537, b=0,4869, c=2,733, α=90°32,4′ |
| $TaPt_2$ | — | a=0,8403, b=0,4785, c=0,4744 |
| $TaPt_2$ (H) | ~$VAu_2$ | a=0,473, b=0,478, c=0,837 |
| $Ta_2Pt$ (σ-фаза) | β-U | a=0,995, c=0,516 |
| $Cr_3Pt_2$ | $Cr_3Si$ | a=0,4684÷0,4708 |
| $MoPt_2$ | $MoPt_2$ | a=0,2758, b=0,827, c=0,394; a=0,2748, b=0,8238, c=0,3915 |
| MoPt | MgCd | a=0,5448, b=0,4903, c=0,4480 |
| MoPt | $Ni_3Sn$ | a=0,559, c=0,451 |
| MoPt | AuCd | a=0,447, b=0,274, c=0,489 |
| ε-фаза | Mg | a=0,2808÷0,2789, c=0,4500÷÷0,4486, c/a=0,160—0,161 |
| ε′-фаза | $Mg_3Cd$ | a=0,5615, c=0,4489, c/a=0,080 |
| β-фаза | $Cr_3Si$ | a=0,498 |
| Pt—35 % W (γ) | Тетр. | a=0,3895, c=0,3943, c/a=1,012 |
| Pt—(45—50) % W(ε) | Гекс. | a=0,279, c=0,450, c/a=1,61 |
| $WPt_2$ | $MoPt_2$ | a=0,2762, b=0,8251, c=0,3907 |
| $Th_3Pt_5$ | $Th_3Pd_5$ | a=0,7162, c=0,3908 |
| ThPt | CrB | a=0,3900, b=1,109, c=0,4454 |
| $Th_3Pt_7$ | $Th_3Ir_7$ | a=1,0126, c=0,6346 |
| $PuPt_5$ | $AuBe_5$ | — |
| $PuPt_3$ | $Cu_3Au$ | a=0,4107 |
| $PuPt_2$ | $MgCu_2$ | a=0,7631—0,7653 |
| PuPt | CrB | a=0,3816, b=1,0694, c=0,428 |
| $UPt_3$ | $Mg_3Cd$ | a=0,5764, c=0,4899 |
| $UPt_2$ | — | a=0,560, b=0,968, c=0,412 |
| ~$MnPt_3$ | $Cu_3Au$ | a=0,3891 |
| MnPt (B) | CsCl | — |

| Соединение | Тип структуры | Периоды решетки, нм |
|---|---|---|
| MnPt (H) | AuCu | $a=0{,}2831$, $c=0{,}3664$, $c/a=0{,}1299$ |
| $CoPt_3$ | $AuCu_3$ | $a=0{,}3831$ |
| CoPt | AuCu | $a=0{,}3793$, $c=0{,}3675$, $c/a=0{,}0969$ |
| NiPt | AuCu | $a=0{,}3823$, $c=0{,}3589$, $c/a=0{,}0939$ |

Примечание. В — высокотемпературная модификация, Н — низкотемпературная модификация.

*ТАБЛИЦА 5.38*

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ФАЗ В СИСТЕМАХ ПЛАТИНЫ С B-ЭЛЕМЕНТАМИ

| Соединение | Тип структуры | Параметры решетки, нм |
|---|---|---|
| $Pt_3Zn$ | $Cu_3Au$ | $a=0{,}3893$ |
| υ-фаза [~30—50 % (ат.) Zn] | CuAu | $a=0{,}4037$, $c=0{,}3473$, $c/a=0{,}0860$ при 47,2 % (ат.) Zn |
| $PtZn_2$ (1,7) | $AlB_2$ | $a=0{,}411$, $c=0{,}2744$, $c/a=0{,}0668$ при 64,7 % (ат.) Zn |
| $Pt_5Zn_{21}$ | γ-латунь | $a=1{,}8116$ |
| $Pt_7Zn_{12}$ | — | $a=2{,}879$, $b=0{,}694$, $c=0{,}276$ |
| PtCd [42—48 % (ат.) Cd] | AuCu | $a=0{,}417$, $c=0{,}3811$, $c/a=0{,}0914$ |
| $PtCd_2$ | $AlB_2$ | — |
| γ-фаза [82,5—85,5 % (ат.) Cd] | γ-латунь | $a=0{,}9897$ |
| **PtHg** | CuAu | $a=0{,}420$, $c=0{,}3826$, $c/a=0{,}0909$ |
| **$PtHg_2$** | Тетр. | $a=0{,}4687$, $c=0{,}2913$, $c/a=0{,}0621$ |
| $PtHg_4$ | О. ц. к. | $a=0{,}6186$ |
| **PtB** | NiAs | $a=0{,}3358$, $c=0{,}4058$ |
| **PtB** | Ромбич. | $a=0{,}3356$, $b=0{,}5805$, $c=0{,}4063$ |
| $Pt_{13}Al_3$ | Тетр. | $a=0{,}7732 \div 0{,}7688$ |
| ($Pt_4Al$) [80 % (ат.) Pt] | Сверхстр. | $c=0{,}7792 \div 0{,}7844$ |
| $Pt_3Al$ | $Cu_3Au$ | $a=0{,}3876$ |
| $Pt_5Al_3$ | $Rh_5Ge_3$ | $a=0{,}5413$, $b=1{,}073$, $c=0{,}3950$ |
| PtAl | FeSi | $a=0{,}4865$ |
| $Pt_2Al_3$ | $Pt_2Al_3$<br>$Ni_2As_3$ | $a=0{,}4209$, $c=1{,}034$;<br>$a=0{,}4208$, $c=0{,}5172$ |
| $PtAl_2$ | $CaF_2$ | $a=0{,}5922$ |
| $PtAl_4$ ($Pt_5Al_{21}$) | γ-латунь | $a=1{,}923$ |
| $PtAl_4$ | Псевдотетр. | $a=1{,}90$, $c=1{,}08$ |
| $Pt_4Ga$ [77—81 % ат.)] | Монокл. искажен. тетр. | $a=0{,}71742$, $b=0{,}7742$, $c=0{,}7858$ |
| $Pt_3Ga$ | $Cu_3Au$ | $a=0{,}3892$ |
| $Pt_3Ga$ (H) | Гекс. | $a=0{,}5472$, $c=0{,}788$ |





| Соединение | Тип структуры | Параметры решетки, нм |
|---|---|---|
| $Pt_5Ga_3$ [59—63 % (ат.)] | Орторомб. | $a=0{,}8031$, $b=0{,}394$, $c=0{,}7440$ |
| **PtGa** | FeSi | $a=0{,}491$ |
| **$Pt_2Ga_3$** | $Ni_2As_3$ | $a=0{,}423$, $c=0{,}518$ |
| **$Pt_3Ga_7$** | $Ir_3Sn_7$ | $a=0{,}8799$ |
| **$PtGa_6$** | Орторомб. | $a=1{,}5946$, $b=1{,}2034$, $c=2\times0{,}4433$ |
| $Pt_3In$ | $Cu_3Au$ | $a=0{,}3984$; $a=0{,}3992$ |
| $Pt_3In$ | Тетр. | $a=0{,}393$, $c=0{,}387$ |
| $Pt_2In$ | $Pt_5Ga_3$ | $a=0{,}818$, $b=0{,}781$, $c=0{,}408$ |
| $Pt_3In_2$ | NiAs | $a=0{,}435$, $c=0{,}555$ |
| $Pt_3In_2$ | Гекс. | $a=0{,}5575$, $c=1{,}3657$ |
| $Pt_{13}In_9$ | Монокл. | $a=1{,}5344$, $b=0{,}8792$, $c=0{,}950$, $\beta=3{,}579°$ |
| **$Pt_2In_3$** | $Ni_2Al_3$ | $a=0{,}453$, $c=0{,}551$ |
| **$PtIn_2$** | $CaF_2$ | $a=0{,}6366$ |
| $Pt_3In_7$ | $Ir_3Sn_7$ | $a=0{,}9435$ |
| $Pt_3Tl_2$ | $Pt_3Tl_2$ | $a=0{,}5645$, $c=1{,}3851$ |
| PtTl | CoSn | $a=0{,}5605$, $c=0{,}4639$ |
| $PtTl_2$ | $CuAl_2$ | $a=0{,}6822$, $c=0{,}5563$ |
| $Pt_3Si$ | $U_3Si$ | $a=0{,}546$, $c=0{,}786$ |
| $Pt_3Si$ (H) | $Pt_3Ge$ | $a=0{,}7716$, $b=0{,}7773$, $c=0{,}7776$, $\beta=88{,}15°$ |
| $Pt_2Si$ (B) | $Fe_2P$ | $a=0{,}6440$, $c=0{,}3573$ |
| $Pt_2Si$ (H) | $ZrH_2$ | $a=0{,}3933$, $c=0{,}5910$ |
| PtSi | MnP | $a=0{,}5932$, $b=0{,}5595$, $c=0{,}3603$ |
| $Pt_{12}Si_5$ (B) | $Ni_{12}P_5$ | $a=1{,}3404$, $c=0{,}5451$ |
| $Pt_3Ge$ | $Pt_3Ge$ | $a=0{,}7931$, $b=0{,}7767$, $c=0{,}7767$, $\beta=90{,}06°$ |
| $Pt_2Ge$ | $Fe_2P$ | $a=0{,}668$, $c=0{,}353$ |
| $Pt_3Ge_2$ (H) | Орторомбич. сверхстр. | $a=0{,}7544$, $b=0{,}3423$, $c=1{,}2236$ |
| PtGe | MnP | $a=0{,}6088$, $b=0{,}5733$, $c=0{,}3701$ |
| $Pt_2Ge_3$ | ~MnP | $a=0{,}548\times3$, $b=0{,}3378$, $c=0{,}6221$ |
| $PtGe_2$ | CaCl | $a=0{,}6185$, $b=0{,}5767$, $c=0{,}2908$ |
| $Pt_3Sn$ | $Cu_3Au$ | $a=0{,}401$ |
| **PtSn** | NiAs | $a=0{,}411$, $c=0{,}5439$ |
| **$Pt_2Sn_3$** | Гекс. | $a=0{,}4334$, $c=1{,}2960$ |
| **$PtSn_2$** | $CaF_2$ | $a=0{,}6425$ |
| **$PtSn_4$** | Ромбич. | $a=0{,}6388$, $b=0{,}6419$, $c=1{,}1357$ |
| **$Pt_3Pb$** | $Cu_3Au$ | $a=0{,}4053$ |
| **PtPb** | NiAs | $a=0{,}4258$, $c=0{,}5467$ |
| **$PtPb_4$** | $CuAl_2$ | $a=0{,}6666$, $c=0{,}5978$ |
| **$PtAs_2$** | $FeS_2$ | $a=0{,}5966$ |
| **PtSb** | NiAs | $a=0{,}413$, $c=0{,}548$ |
| **$PtSb_2$** | $FeS_2$ | $a=0{,}644$ |
| **PtBi** | NiAs | $a=0{,}412$, $c=0{,}5501$ |
| $Pt_2Bi_3$ | Орторомбич. | $a=0{,}8293$, $b=0{,}7121$, $c=0{,}5588$ |
| | NiAs | $a=0{,}412$, $c=0{,}556$ |
| $PtBi_2$ (α) | Тригон. | $a=0{,}660$, $c=0{,}618$ |

| Соединение | Тип структуры | Параметры решетки, нм |
|---|---|---|
| $PtBi_2$ (β) | $FeSi_2$ | $a=0,67022$ |
| $PtSe_2$ | $CdI_2$ | $a=0,37278$, $c=0,50813$ |
| $PtSe_{0,80}$ | Монокл. | $a=0,65806$, $b=0,46248$, $c=1,1145$, $\beta=78,40°$ |
| PtFe | Ромбич. | $a=0,66144$, $b=0,56360$, $c=1,1865$ |
| | NiAs | $a=0,4111$, $c=0,5446$ |
| $PtFe_2$ | $CdI_2$ | $a=0,40259$, $c=0,52209$ |
| $PtPo_2$ | $Cd(OH)_2$ | $a=0,4104$, $c=0,5606$ |

Примечание. В — высокотемпературная модификация, Н — низкотемпературная модификация.

промежуточных фаз, кристаллическая стуктура которых приведена в табл. 5.37. Отмечается значительная [~10 % (ат.)] растворимость элементов в Pt.

*Pt—Hg* [9, 416]. Ориентировочная диаграмма состояния, по данным работы [416], приведена на рис. 5.213. Отмечено, что Pt хорошо образует амальгамы. Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 5.38.

*Взаимодействие платины с элементами III группы*

*Pt—Sc* [9]. Диаграмма состояния исследована до 30 % (ат.) Sc. В исследованном интервале концентраций подтверждено существование соединений $Pt_3Sc$. Максимальная растворимость Sc в Pt ~8 % (ат.).

*Pt—Nd* [9, 330], *Pt—Er* [9, 330], *Pt—Pr* [9, 418] и *Pt—Yb* [9, 519] приведены на рис. 5.214—5.217.

Системы характеризуются образованием большого числа химических соединений. Растворимость РЗМ в Pt не превышает 0,1 % (ат.). Для систем Pt с РЗМ характерно образование соединений $Pt_5R$ с открытым максимумом. Между соединением $Pt_5R$ и платиной наблюдается эвтектическое равновесие. Эвтектические температуры и эвтектические точки некоторых систем приведены в табл. 5.37. По данным работ [520], соединения $Pt_2R$ типа Лавес-фазы обладают значительной областью гомогенности [3—10% (ат.)]. Кристаллическая структура соединений Pt с РЗМ приведена в табл. 5.37.

*Pt—B* [9, 401, 521]. Система исследовалась неоднократно. По данным работы [521], в системе существуют три борида: $Pt_3B$, $Pt_2B$, $Pt_3B_2$ (рис. 5.218). Существование борида PtB, известного ранее [404], в этой работе не было подтверждено. В связи с тем, что сплавы Pt с B очень сложны в изготовлении, расхождение известных данных о фазовом составе сплавов системы может объясняться негомогенностью изучаемых сплавов. Соединение PtB обладает структурой NiAs с $a=0,3358$, $c=0,4058$ нм или ромбической структурой с $a=0,3358$, $b=0,5805$, $c=0,4063$ нм.

*Pt—Al* [9, 332]. Диаграмма состояния системы исследовалась неоднократно различными методами физико-химического анализа. Система характеризуется образованием широкой области твердых растворов на основе Pt и большого числа промежуточных фаз (рис. 5.219). Отмечается сильная температурная зависимость растворимости Al в Pt. Дальнейшее уточнение диаграммы состояния было проведено в работах [332] на образцах, полученных методом диффузионных слоев,



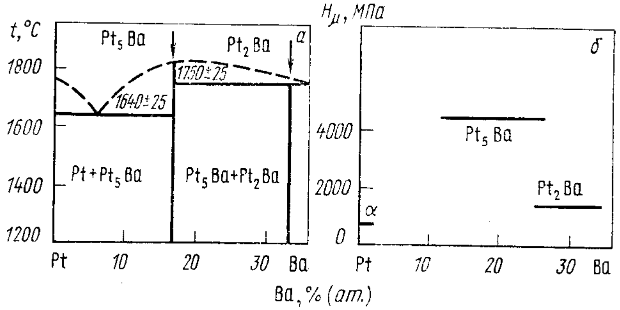



Рис. 5.210. Диаграмма состояния сплавов (*а*) и диаграмма состав — свойство (*б*) системы Pt—Ba

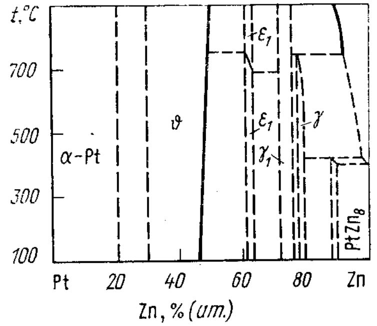



Рис. 5.211. Диаграмма состояния сплавов системы Pt—Zn

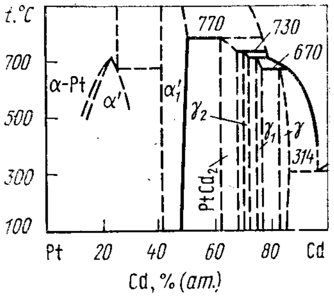



Рис. 5.212. Диаграмма состояния сплавов системы Pt—Cd

и [522] на литых образцах, полученных методом дуговой плавки. Исследования проведены методами рентгеноструктурного, рентгеноспектрального и металлографического анализов. Кристаллические структуры соединений приведены в табл. 5.38. Авторами работы [522] отмечается специфический цвет некоторых соединений системы.

Максимальная растворимость Al в Pt ~16 % (ат.) при температуре 500 °С резко снижается и составляет ~3 % (ат.).

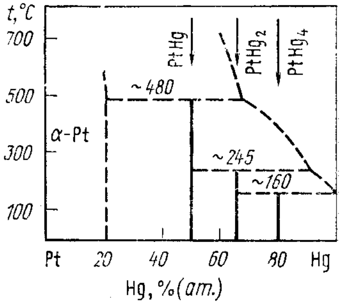



Рис. 5.213. Диаграмма состояния сплавов системы Pt—Hg

*Pt—Ga* [9, 332]. Система исследована методами термического, микроструктурного и рентгеновского анализов. Часть диаграммы состояния, построенная со стороны Ga, приведена на рис. 5.220. Система имеет сложный характер. В ней различными авторами обнаружено девять промежуточных фаз. Кристаллическая структура известных соединений Pt—Ga приведена в табл. 5.38.

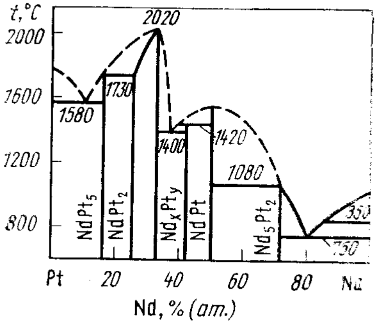



Рис. 5.214. Диаграмма состояния сплавов системы Pt—Nd

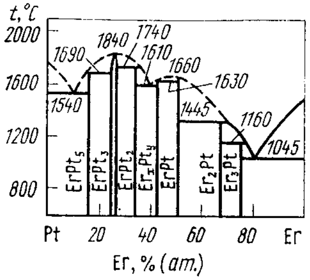



Рис. 5.215. Диаграмма состояния сплавов системы Pt—Er

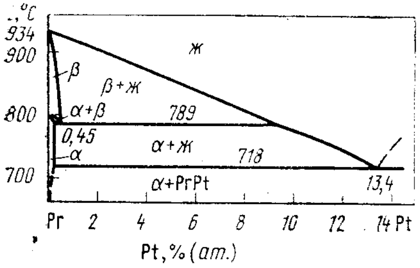



Рис. 5.216. Диаграмма состояния сплавов системы Pt—Pr

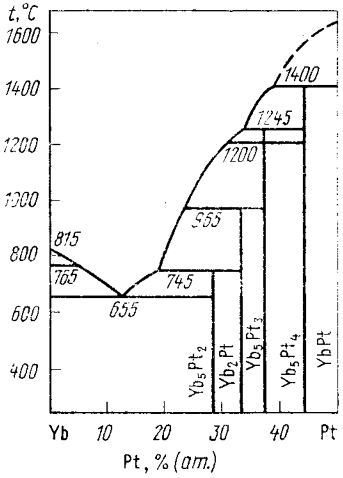



Рис. 5.217. Диаграмма состояния сплавов системы Pt—Yb

*Pt—In* [9, 377, 523]. Система исследовалась неоднократно различными методами физико-химического анализа и характеризуется образованием большого числа промежуточных фаз и значительной растворимостью In в Pt. На рис. 5.221, *а* приведена диаграмма системы Pt—In, построенная по совокупности работ [9]. Отмечено образование большой области твердых растворов на основе соединения $Pt_3In$. Кристаллическая структура промежуточных фаз приведена в табл. 5.38. Сплавы платины с индием в средней части диаграммы состояния [~60 % (ат.) In] имеют специфическую золотисто-желтую окраску. Легирование Pt In повышает параметры решетки Pt (рис. 5.221, *б*). Некоторые свойства твердых растворов на основе Pt приведены в табл. 5.38.

*Pt—Tl* [488]. Сплавы системы исследовались методами микроструктурного, рентгеноструктурного и термического анализов (рис.



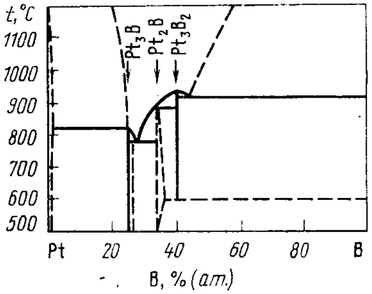



Рис. 5.218. Диаграмма состояния сплавов системы Pt—B

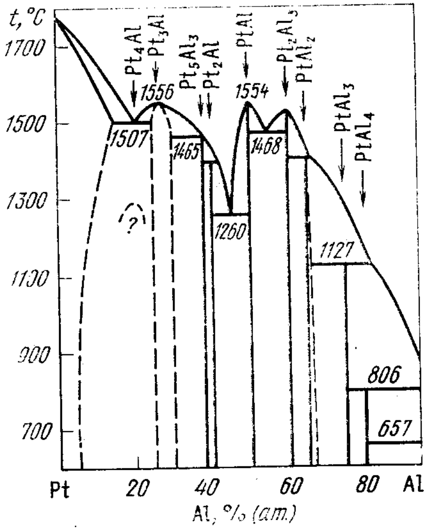



Рис. 5.219. Диаграмма состояния сплавов системы Pt—Al

5.222). В системе обнаружено существование трех промежуточных фаз, кристаллическая структура которых приведена в табл. 5.38. Максимальная растворимость Tl в Pt ~1,4 % (ат.).

*Взаимодействие платины с элементами IV группы*

*Pt—Ti* [9, 332, 335]. Диаграмма состояния построена методами термического, микро- и рентгеноструктурного анализов (рис. 5.223). Было подтверждено существование в системе соединений $TiPt_3$ и $Ti_3Pt$ и обнаружено соединение TiPt. Существование соединения $Ti_2Pt$ подтверждено не было. В более поздних работах были обнаружены значительная область твердых растворов на основе соединения эквиатомного состава TiPt и мартенситный распад этого соединения; был подтвержден переход от кубической структуры типа CsCl к орторомбической типа AuCd [524]. Кроме того, были обнаружены новые промежуточные фазы $TiPt_8$, $Ti_2Pt_3$, $Ti_3Pt_5$ [9], кристаллические структуры которых приведены в табл. 5.37.

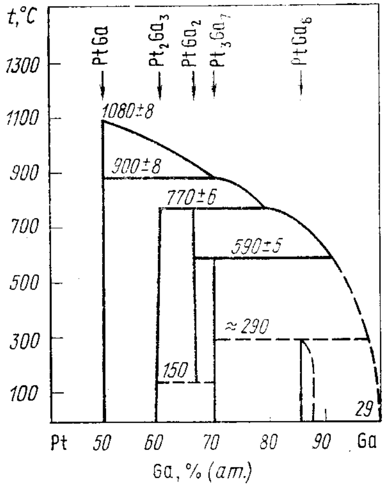



Рис. 5.220. Диаграмма состояния сплавов системы Pt—Ga

Исследование диффузии в тонких пленках Pt и Ti показало, что в диффузионном слое образуются промежуточные фазы TiPt и $Ti_3Pt$

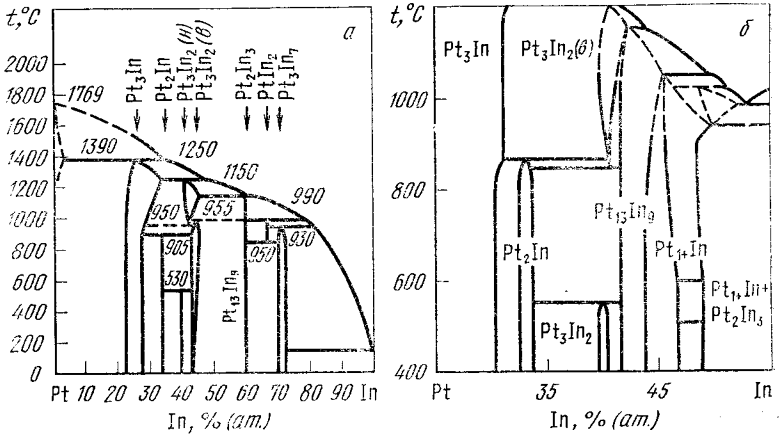



Рис. 5.221. Диаграмма состояния сплавов системы Pt—In по данным [9] (*а*) [488] (*б*)

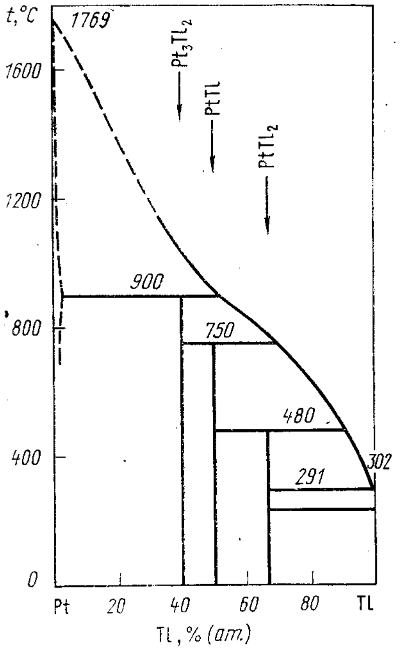



Рис. 5.222. Диаграмма состояния сплавов системы Pt—Tl

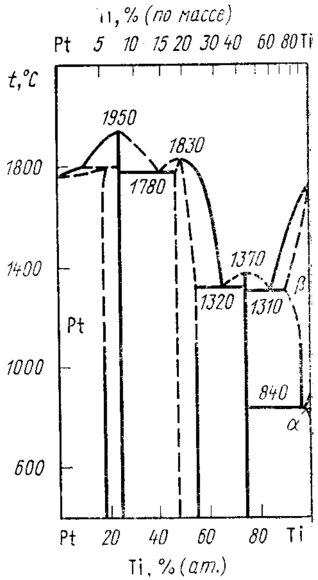
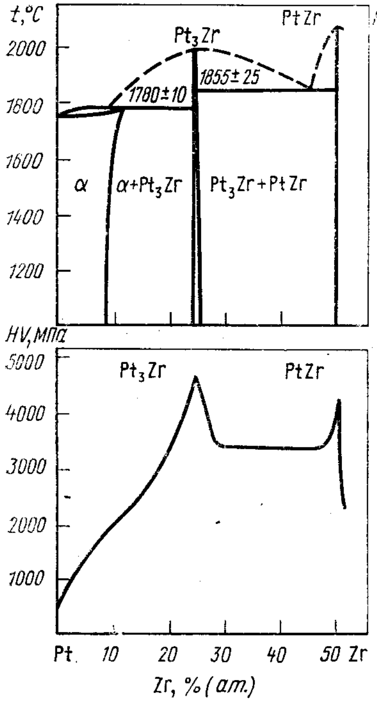



Рис. 5.223. Диаграмма состояния сплавов системы Pt—Ti

со структурой типа AuCd и $Cr_3Si$, причем сначала наблюдалось образование соединения TiPt. Отмечается высокая коррозионная стойкость пленок из соединения $Ti_3Pt$.





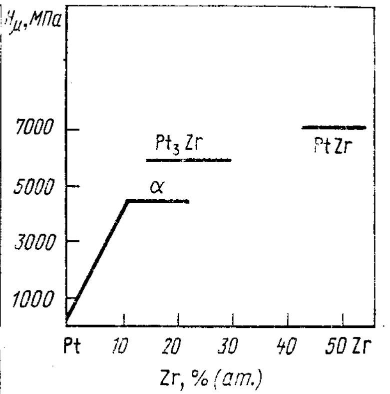




Рис. 5.224. Диаграмма состояния сплавов системы Pt—Zr

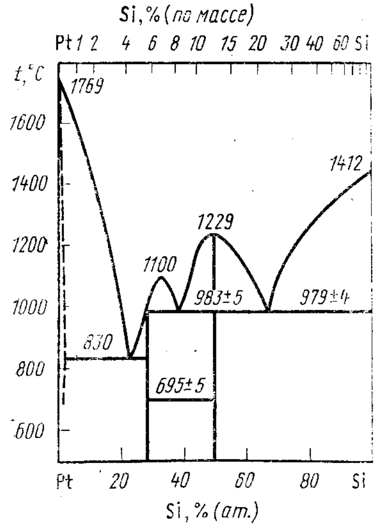



Рис. 5.225. Диаграмма состояния сплавов системы Pt—Si

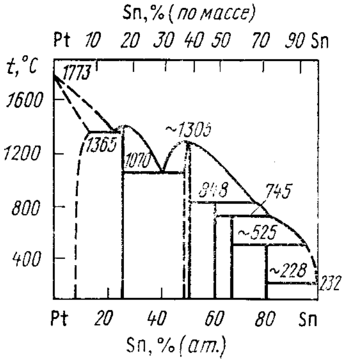



Рис. 5.226. Диаграмма состояния сплавов системы Pt—Sn

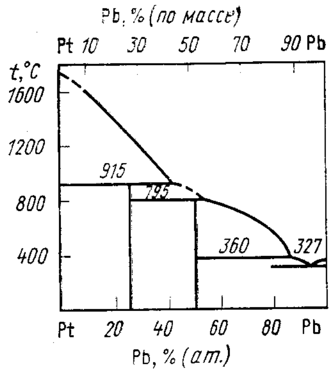



Рис. 5.227. Диаграмма состояния сплавов системы Pt—Pb

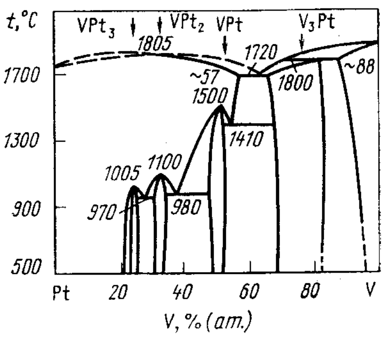



Рис. 5.228. Диаграмма состояния сплавов системы Pt—V

Граница твердого раствора на основе Pt не уточнена. Отмечается значительная [~18—20 % (ат.)] растворимость Ti в Pt. Растворимость Pt в Ti ниже. Pt снижает температуру α→β-перехода Ti.

*Pt—Zr* [332, 525]. Система исследовалась методами микроструктурного, рентгеноструктурного и термического анализов, измерения твердости и удельного электросопротивления. Диаграмма состояния, построенная на основании работ [332, 525], приведена на рис. 5.224.

Диаграмма состояния характеризуется значительной [до 11 % (ат.)] растворимостью Zr в Pt и образованием трех промежуточных фаз, образующихся с открытым максимумом непосредственно из расплава. Соединение PtZr существует в двух модификациях. Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 5.37. Сплавы Pt с 6 % (по массе) Zr пластичны. Из них могут быть получены фольга и проволока микронных размеров.

*Pt—Hf* [9]. Диаграмма состояния не построена. Известно о существовании нескольких промежуточных фаз, кристаллическая структура которых приведена в табл. 5.37.

*Pt—Si* [9, 332]. Диаграмма состояния исследовалась неоднократно. В системе (рис. 5.225) было обнаружено три промежуточные фазы: $Pt_5Si_2$, $Pt_2Si$ и PtSi. Растворимость Si при температуре эвтектики 830 °C ~1,4 % (ат.). Более поздние исследования показали более сложный характер платиновой части диаграммы состояния Pt—Si (см. рис. 5.225). В работе [526] приведены результаты исследования диаграммы состояния в области существования соединений $Pt_3Si$ и $Pt_2Si$. В этой части диаграммы обнаружено соединение $Pt_{12}Si_5$. Отмечается, что большинство силицидов платины существует в двух-трех модификациях. Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 5.38.

*Pt—Ge* [527]. Диаграмма состояния системы построена методами термического, микроструктурного и рентгеноструктурного анализов. Она представляет собой сложную систему с шестью промежуточными фазами. Pt и Ge практически взаимно не растворяются в твердом состоянии. Кристаллическая структура промежуточных фаз приведена в табл. 5.38.

*Pt—Sn, Pb* [404]. Диаграммы состояния приведены на основании анализа нескольких работ (рис. 5.226, 5.227). Диаграммы имеют сложный характер с большим числом промежуточных фаз. Растворимость Pb в Pt не определялась. Растворимость Sn в Pt предполагается более



8 % (ат.). Растворимость Pt в Sn и Pb мала. Соединения PtSn и PtPb плавятся конгруэнтно при температурах ~1406 и 1305 °C соответственно; соединения $Pt_2Sn_3$, $PtSn_2$, $PtSn_4$ образуются по перитектическим реакциям. В системе Pt—Pb все три известные промежуточные фазы ($Pt_3Pb$, PtPb, $PtPb_4$) образуются по перитектическим реакциям. Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 5.38. Обе диаграммы требуют дополнительных исследований.

*Взаимодействие платины с элементами V группы*

*Pt—V* [528]. Диаграмма состояния построена методами микроструктурного, рентгеноструктурного и термического анализов и представляет собой сложную эвтектическую систему с четырьмя промежуточными фазами (рис. 5.228). Система характеризуется образованием широких областей твердых растворов на основе исходных компонентов. Максимальная растворимость V в Pt составляет ~57 % (ат.). Твердый раствор на основе Pt кристаллизуется с пологим максимумом при температуре 1805 °C. Периоды решетки твердого раствора на основе Pt изменяются на 0,3920 до 0,3961 нм при 40 % (ат.) V. При понижении температуры в твердом состоянии образуются три промежуточные фа-

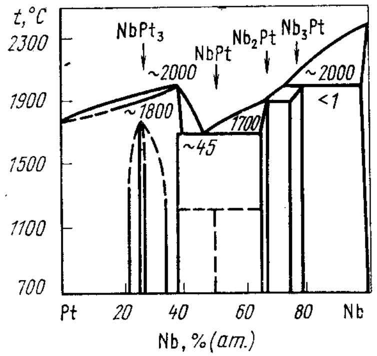



Рис. 5.229. Диаграмма состояния сплавов системы Pt—Nb

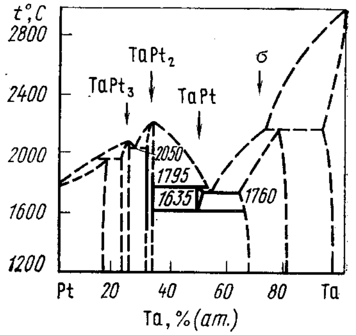



Рис. 5.230. Диаграмма состояния сплавов системы Pt—Ta

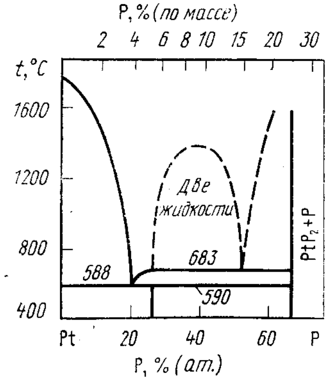



Рис. 5.231. Диаграмма состояния сплавов системы Pt—P

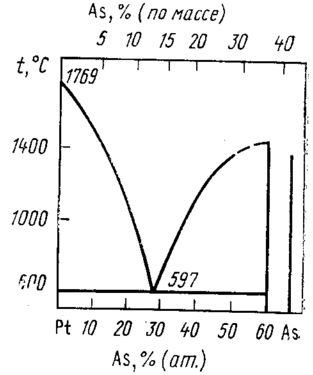



Рис. 5.232. Диаграмма состояния сплавов системы Pt—As

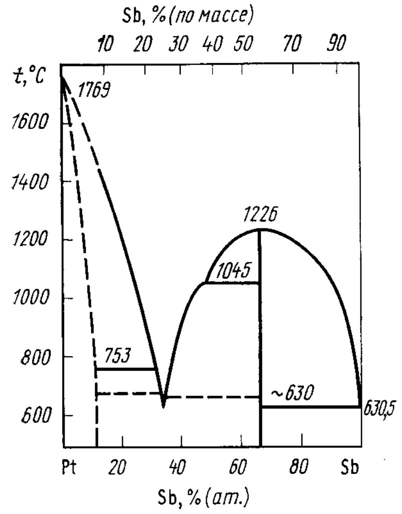



Рис. 5.233. **Диаграмма состояния сплавов системы Pt—Sb**

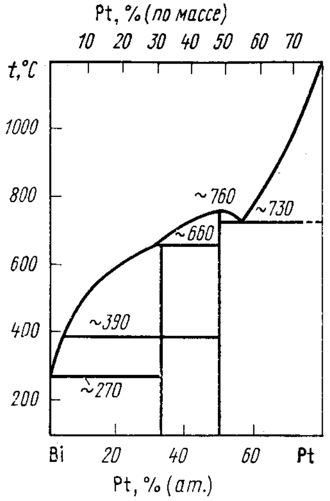



Рис. 5.234. Диаграмма состояния сплавов системы Pt—Bi

зы PtV, $Pt_2V$ и $Pt_3V$ при температурах ~1500, 1100 и 1015 °С соответственно. Область гомогенности фаз при 900 °С: PtV 48,5—51,5 % (ат.) V; $Pt_2V$ 32,5—34 % (ат.) V; $Pt_3V$ (γ) 22—23 % (ат.) V; $Pt_3V$ (θ) 23—27 % (ат.) V. Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 5.37. Соединение $PtV_3$ образуется по перитектической реакции при температуре 1800 °С и обладает областью гомогенности 68—81 % (ат.) V при 1300 °С. Кристаллическая структура этого соединения типа $Cr_3Si$. Соединение стабильно в исследованном интервале температур. В системе наблюдается эвтектическое равновесие между твердым раствором на основе Pt и соединением $V_3Pt$ с эвтектической точкой при 63 % (ат.) V и температуре 1720 °С и три эвтектоидных равновесия между $PtV_3$ и PtV, PtV и $Pt_2V$, $Pt_2V$ и $Pt_3V$ при 55, 39, 28 % (ат.) V и температурах 1410, 980 и 970 °С соответственно.

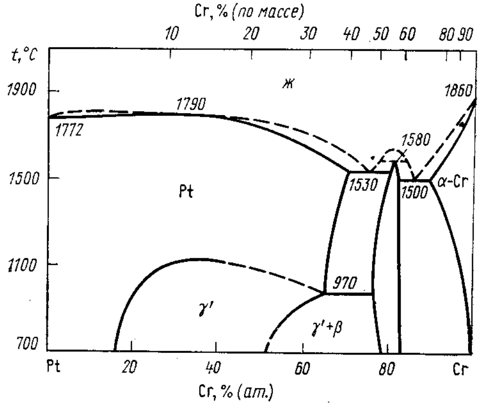
Максимальная растворимость Pt в V ~12 % (ат.) снижается до 5 % (ат.) при 900 °С.

*Pt—Nb* [529]. Диаграмма состояния системы построена методом микроструктурного, рентгеноструктурного и термического анализов и представляет собой сложную диаграмму с четырьмя промежуточными фазами (рис. 5.229). Соединения $PtNb_3$ и $PtNb_2$ образуются по перитектическим реакциям и имеют области гомогенности ~2—3 % (ат.). Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 5.37. Соединение PtNb образуется по перитектической реакции при температуре ниже 1500 °С. Известно, что соединение PtNb существует в двух модификациях. Соединение $Pt_3Nb$ образуется в результате упорядочения твердого раствора при температуре ~1800 °С и существует в двух модификациях. Имеются также данные о существовании соединения $Pt_2Nb$ со структурой типа $MoPt_2$ (см. табл. 5.37).

Максимальная растворимость Nb в Pt ~40 % (ат.). Растворимость Nb в Pt при комнатной температуре более 20 % (ат.). Кривая плавкости твердых растворов на основе Pt проходит через максимум при



Рис. 5.235. Диаграмма состояния сплавов системы Pt—Cr



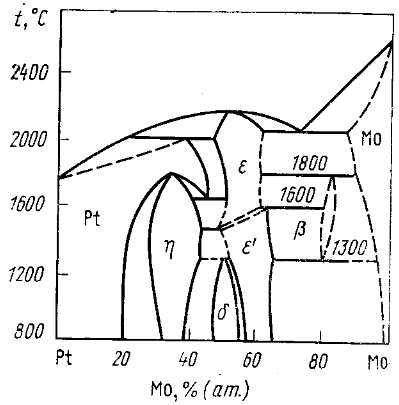




Рис. 5.236. Диаграмма состояния сплавов системы Pt—Mo

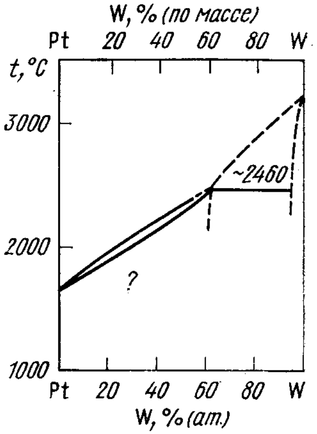



Рис. 5.237. Диаграмма состояния сплавов системы Pt—W

2000 °С 38—39 % (ат.) Nb. В системе наблюдается эвтектическое равновесие между твердым раствором на основе Pt и соединением $Nb_2Pt$ при 1700 °С и ~45 % (ат.) Nb.

Максимальная растворимость Pt в Nb не превышает 1 % (ат.).

*Pt—Ta* [530]. Система исследована методами термического, микроструктурного и рентгеноструктурного анализов и представляет собой сложную систему с четырьмя промежуточными фазами (рис. 5.230). В системе протекают две эвтектические и одна эвтектоидная реакции. Соединения $TaPt_3$ и $TaPt_2$ образуются конгруэнтно при 2065 и 2245 °С соответственно, σ-фаза и TaPt — по перитектическим реакциям при 2200 и 1795 °С соответственно. Кристаллические структуры соединений приведены в табл. 5.37.

*Pt—P* [9, 404]. Ориентировочная диаграмма состояния приведена на рис. 5.231. В системе обнаружено существование двух фосфидов

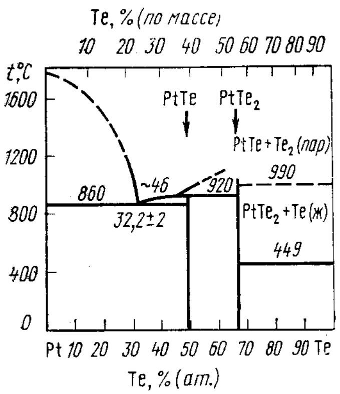



Рис. 5.238. Диаграмма состояния сплавов системы Pt—Te

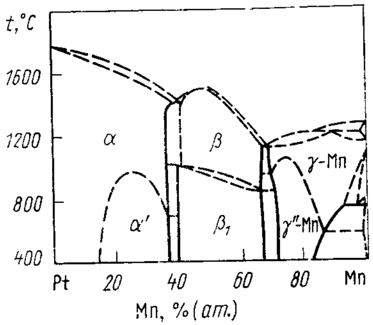



Рис. 5.239. Диаграмма состояния сплавов системы Pt—Mn

$Pt_5P_7$ и $PtP_2$. Температура плавления $PtP_2$ выше 1500 °C. Это соединение стабильно при атмосферном давлении до 1400 °C. Кристаллическая структура $PtP_2$ типа пирита $FeS_2$ с $a=0{,}5966$ нм. P снижает температуру плавления Pt. Эвтектическая температура со стороны Pt составляет 588 °C.

*Pt—As* [9, 404]. Ориентировочная диаграмма системы приведена на рис. 5.232. Встречающийся в природе естественный арсенид близок по составу к $PtAs_2$. Соединение $PtAs_2$ изотипно соединениям $PtP_2$ и $PtSb_2$ и обладает кубической структурой $FeS_2$ с $a=0{,}5966$ нм.

*Pt—Sb* [9, 404]. Ориентировочная диаграмма системы приведена на рис. 5.233. Кристаллическая структура соединений: $PtSb_2$ типа $FeS_2$ с $a=0{,}64400$ нм; PtSb типа NiAs с $a=0{,}413$, $c=0{,}5488$ нм, $c/a=1{,}325$.

*Pt—Bi* [335]. Ориентировочный вариант диаграммы состояния системы приведен на рис. 5.234. В системе установлено существование соединений $PtBi_2$ и PtBi и предполагается существование соединения $Pt_2Bi_3$ в интервале температур 685—570 °C. Кристаллическая структура соединений: PtBi типа NiAs с $a=0{,}4324$, $c=0{,}5501$ нм; $Pt_2Bi_3$, орторомбическая структура с $a=0{,}8293$, $b=0{,}7121$, $c=0{,}5588$ нм. Соединение $PtBi_2$ существует в трех модификациях. Кристаллическая структура высокотемпературной модификации не определена. Кристаллическая структура $PtBi_2(\beta)$, существующая выше 420 °C, кубическая типа $FeS_2$ с $a=0{,}67022$ нм, $PtBi_2(\alpha)$ тригональная с периодами решетки $a=0{,}660$, $c=0{,}618$ нм. Растворимость Pt в Bi при 441 °C составляет 5,02 % (ат.). Со стороны Bi при 0,85 % (по массе) Pt и 268 °C в системе наблюдается эвтектическое взаимодействие.

*Взаимодействие платины с элементами VI группы*

*Pt—Cr* [531]. Диаграмма состояния построена методами термического, микроструктурного и рентгеновского анализов. Она представляет собой сложную систему эвтектического типа (рис. 5.235). Максимальная растворимость Cr в Pt составляет ~71 % (ат.). Твердый раствор на основе Pt кристаллизуется с пологим максимумом. При понижении температуры в этой области концентраций наблюдается упорядочение. Область упорядоченных сплавов при температуре 970 °C простирается от 17 до 65 % (ат.) Cr. По мере увеличения Cr идет непрерывный процесс упорядочения от структуры $Cu_3Au$ к структуре AuCu. В интервале



концентраций 76,5—83 % (ат.) Cr подтверждено также существование соединения $PtCr_3$, кристаллическая структура которого приведена в табл. 5.37. В системе наблюдаются два эвтектических взаимодействия: при ~76 и 87 % (ат.) Cr. Максимальная растворимость Pt в Cr ~10 % (ат.) при температуре эвтектики 1500 °C.

*Pt—Mo* [9, 532]. Диаграмма состояния построена методами термического, микроструктурного и рентгеновского анализов. Она представляет собой сложную систему с четырьмя промежуточными фазами (рис. 5.236), кристаллическая структура которых приведена в табл. 5.37. Максимальная растворимость Mo в Pt составляет более 40 % (ат.), растворимость Pt в Mo при 2000 °C составляет 12 % (ат.), при 1000 °C — 2 % (ат.). В результате упорядочения твердого раствора на основе Pt при температуре ниже 1800 °C образуется η-фаза ($MoPt_2$), которая обладает областью гомогенности ~14 % (ат.) при 1400 °C и ~6 % при 800 °C. Существование соединения $Pt_3Mo$ с тетрагональной структурой ($a=0{,}3897$, $c=0{,}3936$ нм) [532] не было подтверждено. Типичная для систем платиновых металлов ε-фаза образуется непосредственно из расплава с открытым максимумом. Она имеет широкую область гомогенности 52—62 % (ат.) Mo при 1800 °C и претерпевает полиморфное превращение при температурах ниже 1600 °C. После отжига с 1000 °C в интервале концентраций 47—55 % (ат.) Mo наблюдается образование соединения PtMo (δ-фаза). Существование соединения $Pt_2W$ со структурой типа $Pt_2Mo$ с параметрами $a=0{,}2762$, $b=0{,}8251$, $c=0{,}3907$ нм [335] подтверждено не было. Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 5.37. Соединение $PtMo_3$ образуется по перитектоидной реакции при ~1800 °C и эвтектоидно распадается при ~1300 °C.

*Pt—W* [9, 533]. Диаграмма состояния построена методами термического, микроструктурного и рентгеноструктурного анализов. В работе [533] приведена диаграмма состояния системы Pt—W на основании анализа опубликованных работ (рис. 5.237). Более поздняя работа Л. И. Вороновой подтвердила образование области упорядочения в твердых растворах на основе Pt при температурах ниже 1400 °C. При этом образуются две упорядоченные фазы: γ при 35 % (ат.) W и ε с областью гомогенности от 45 до 50 % (ат.) W. Кристаллическая структура промежуточных фаз приведена в табл. 5.37. Анализ имеющихся данных показывает, что низкотемпературная часть диаграммы более сложная и требует дальнейших детальных систематических исследований, так как сплавы Pt—W представляют интерес не только как конструкционные высокотемпературные, но и как материалы для высокочувствительных датчиков.

*Pt—S, Se* [404]. Диаграммы состояния этих систем не опубликованы. Имеются данные о существовании сульфидов и селенидов PtR и $PtR_2$. Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 5.38.

*Pt—Te* [335]. Диаграмма состояния построена методами термического, рентгеноструктурного и микроструктурного анализов (рис. 5.238). Она представляет сложную систему эвтектического типа с двумя промежуточными фазами. Кристаллическая структура приведена в табл. 5.38.

*Pt—Po* [9]. Известно о существовании соединения $PtPo_2$ со структурой типа $Cd(OH)_2$ с периодами $a=0{,}4104$, $c=0{,}5606$ нм.

*Взаимодействие платины с элементами VII группы*

*Pt—Mn* [404]. Диаграмма состояния системы приведена на рис. 5.239. Диаграмма имеет очень сложный характер. Максимальная растворимость Mn в Pt ~38 % (ат.). Ниже 1000 °C было подтверждено образование упорядоченной структуры типа $Cu_3Au$. Обнаружено соединение

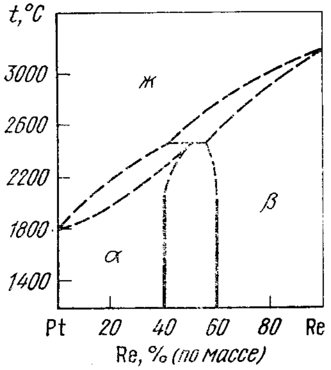



Рис. 5.240. Диаграмма состояния сплавов системы Pt—Re

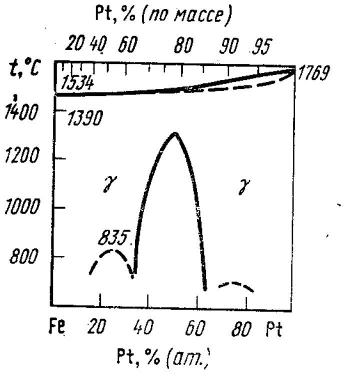
MnPt с областью гомогенности 32,5—59 % (ат.) Pt. Исследованиями микроструктуры показано, что соединение MnPt существует в двух модификациях. Предполагается, что высокотемпературная модификация MnPt относится к структура CsCl, низкотемпературная — к AuCu. Параметры решетки приведены в табл. 5.37.

*Pt—Tc* [9]. Установлено, что в системе нет промежуточных фаз. Отмечается образование широких областей твердых растворов на основе исходных компонентов.

*Pt—Re* [9]. Диаграмма построена методами термического, микроструктурного и рентгеновского анализов Л. И. Вороновой (рис. 5.240). В системе так же, как и в системе Pt—Os, отмечается образование широких областей твердых растворов на основе исходных компонентов без промежуточных фаз. По данным Л. И. Вороновой, легирование Pt до 10 % (по массе) Re повышает механическую прочность Pt при высоких и низких температурах в 1,5—2 раза. Исследовано влияние Pt (до 6 %) на деформируемость Re [534]. Добавка к Re до 5,7 % Pt практически не влияет на его деформируемость.

*Взаимодействие платины с элементами VIII группы*

*Pt—Fe* [9, 332, 535]. Диаграмма состояния системы исследовалась неоднократно различными методами физико-химического анализа (рис. 5.241, *а*). Между Pt и изоморфной ей модификацией γ-Fe наблюдается непрерывная растворимость. Платина повышает температуру δ→γ-превращения Fe. В системе образуются три упорядоченные фазы $FePt_3$,



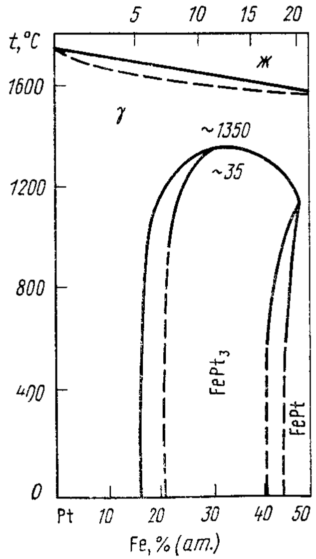




Рис. 5.241. Диаграмма состояния сплавов системы Pt—Fe



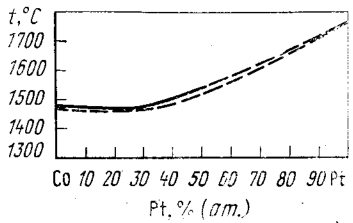



Рис. 5.242. Диаграмма состояния сплавов системы Pt—Co

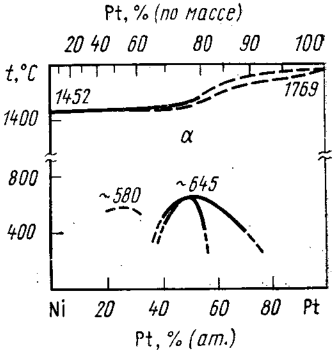



Рис. 5.243. Диаграмма состояния сплавов системы Pt—Ni

FePt, $Fe_3Pt$. По данным работы [535], диаграмма состояния в области существования промежуточных фаз $Fe_3Pt$ и FePt имеет эвтектоидный характер (рис. 5.241, *б*).

*Pt—Co* [9, 536]. Система сплавов исследовалась неоднократно различными методами физико-химического анализа (рис. 5.242). Постоянный интерес к сплавам этой системы вызван применением их в качестве высокоэффективных малогабаритных постоянных магнитов. Сплавы системы кристаллизуются с образованием непрерывного ряда твердых растворов. Кривая температур плавления (солидус) проходит через пологий минимум. При понижении температуры наблюдается образование двух упорядоченных фаз $Pt_3Co$ и PtCo, кристаллическая структура которых приведена в табл. 5.37.

*Pt—Ni* [9, 332]. Диаграмма состояния аналогична системе Pt—Co (рис. 5.243). Соединение NiPt обладает тетрагональной структурой типа CuAu.

Диаграммы состояния Pt с платиновыми металлами приведены ранее.

*Взаимодействие платины с актиноидами*

*Pt—Th* [9, 332]. Диаграмма системы Pt—Th построена методами термического и рентгеновского анализов. В системе обнаружено восемь химических соединений, из которых PtTh, $Pt_3Th$, $Pt_5Th_3$ плавятся конгруэнтно при температурах выше 1500 °C. $Pt_5Th$, $Pt_4Th$, $Pt_2Th$, $Pt_4Th_3$ образуются по перитектическим реакциям при температурах выше 1500 °C. Характер образования этих соединений определен металлографическим анализом литых сплавов. Соединение $Pt_3Th_7$ образуется по перитектической реакции при температуре 1362±10 °C. Со стороны исходных компонентов наблюдаются эвтектические взаимодействия при 1337±12 °C и 10 % (ат.) Th и 1237±12 °C и 83 % (ат.) Th. Взаимная растворимость компонентов менее 1 % (ат.). Кристаллическая структура промежуточных фаз приведена в табл. 5.37.

*Pt—Pu* [351, 537]. Система исследовалась методами термического, микроструктурного, рентгеноструктурного анализов, изучения электропроводности и магнитных свойств. Диаграмма состояния [351] представляет сложную систему с пятью химическими соединениями, из которых $PuPt_3$ и $PuPt_5$ плавятся конгруэнтно при температурах выше 1800 и 1700 °C соответственно (рис. 5.244). Соединения $Pu_5Pt_3$, PuPt и

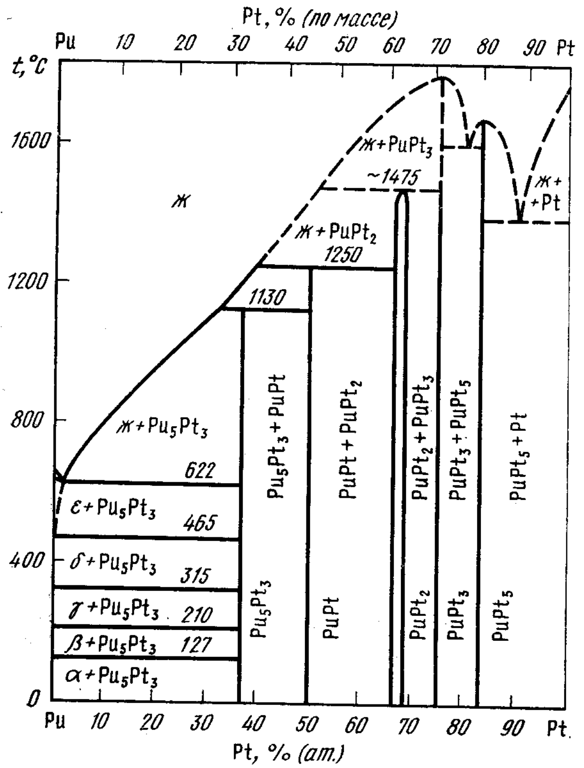



Рис. 5.244. Диаграмма состояния сплавов системы Pt—Pu

$PuPt_2$ образуются по перитектическим реакциям при 1130, 1250 и 1475 °С соответственно. Растворимость Pt в ε-Pu ~1 % (ат.), в δ-Pu — менее 1 % (ат.). Соединение $PuPt_5$, вероятно, обладает кубической структурой типа $AuBe_5$. Кристаллическая структура промежуточных фаз приведена в табл. 5.37.

*Pt—U.* Диаграмма состояния системы приведена в работе [404]. В системе обнаружено четыре промежуточные фазы, из которых $UPt_3$ плавится конгруэнтно при 1700 °С; $UPt_5$ и $UPt_2$ образуются по перитектическим реакциям при 1460 и 1370 °С; UPt образуется по перитектической реакции при 961 °С. Влияние Pt на β→α-переход U исследовалось в работе [538] измерением электросопротивления при температурах от 0 до 660 °С. Температурная кривая электросопротивления сплава U — 1 % Pt имеет три температурных максимума: первый соответствует диффузионному процессу зарождения и роста α-фазы, второй — бейнитному распаду, третий — мартенситной реакции.

Соединение UPt является ферромагнетиком ниже температуры 30 К. Было измерено удельное электросопротивление соединения UPt в интервале температур 2—298 К. Отмечено, что ниже 10 К ρ возрастает с температурой, выше 60 К оно падает с температурой [539].



Имеется упоминание о существовании соединения $PtPo_2$, обладающего гексагональной структурой типа $Cd(OH)_2$ с периодами решетки $a=0{,}4104$, $c=0{,}5606$ нм. Кристаллическая структура промежуточных фаз приведена в табл. 5.37.

## 5.9. Тройные и многокомпонентные диаграммы состояния золота и серебра

*Au—Ag—Cu.* Диаграмма состояния имеет широкий температурный интервал поверхности ликвидуса (рис. 5.245). Фазовые превращения ниже температуры плавления претерпевают почти все сплавы, за исключением расположенных вблизи угла Au (рис. 5.246). С понижением температуры увеличивается область сплавов с двухфазной структурой. Распад однородного твердого раствора сопровождается дисперсионным твердением и наблюдается значительный рост твердости сплавов, зависящий от соотношения Ag : Cu в сплаве. При медленном охлаждении и небольшом содержании Ag образуются также упорядоченные фазы Au—Cu. Тройные сплавы могут упрочняться одновременно за счет дисперсионного твердения при старении и упорядочения. С ростом содержания Ag упорядоченные фазы в сплавах исчезают [540].

*Au—Ag—Pd.* Диаграмма состояния системы исследовалась методами физико-химического анализа.

Установлено, что сплавы системы кристаллизуются с образованием непрерывного ряда твердых растворов. Температура плавления сплавов плавно понижается от угла Pd к стороне Au—Ag. Построены кривые равных периодов решетки для системы Pd—Ag—Au, проведено исследование влияния температуры на периоды решетки; указано, что периоды решеток имеют отклонение от закона Вегарда. Методом дифференциально-термического анализа построено три политермических разреза системы при $x_{Au}/x_{Pd}=1$, $x_{Ag}/x_{d}=1$, $x_{Ag}/x_{Au}=1$, где $x$ — мольная доля компонента. Поверхности ликвидуса и солидуса (рис. 5.247, 5.248) являются типичными для регулярных растворов [266, 541].

*Au—Ag—O₂.* Растворимость кислорода в сплавах Au—Ag подчиняется закону Шивертса [542] и уменьшается при увеличении содержа-

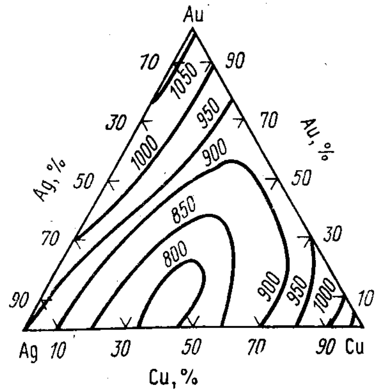



Рис. 5.245. Поверхность ликвидуса сплавов системы Au—Ag—Cu

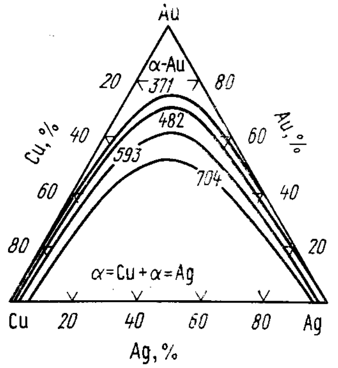



Рис. 5.246. Граница однофазной области в системе Au—Ag—Cu

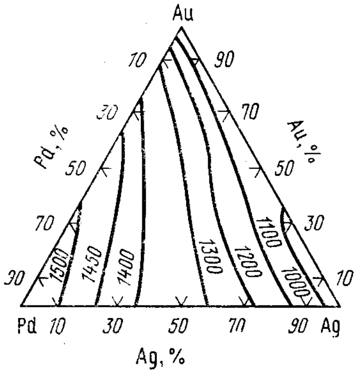



Рис. 5.247. Поверхность ликвидуса сплавов системы Au—Ag—Pd

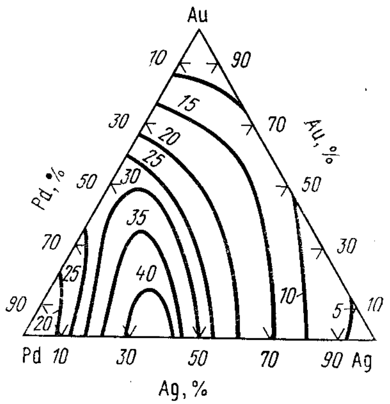



Рис. 5.248. Электросопротивление ρ сплавов системы Au—Ag—Pd

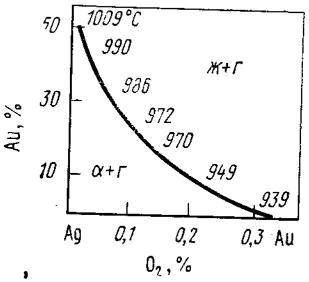



Рис. 5.249. Зависимость температуры равновесия между жидким, газообразным и твердым состоянием в сплавах Au—Ag от содержания Au $p_{O_2}$ = =980,6 ГПа

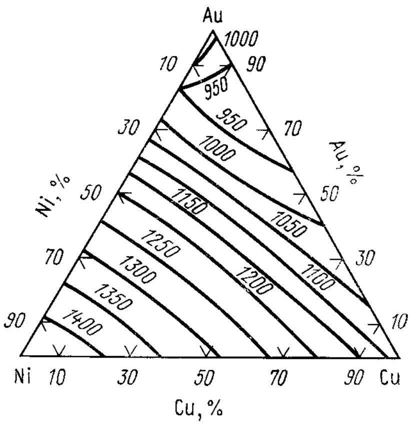



Рис. 5.250. Поверхность ликвидуса сплавов системы Au—Ni—Cu

ния Au, а температура трехфазного равновесия увеличивается (рис. 5.249).

*Au—Cu—Ni.* Солидус сплавов во всем интервале концентраций близок к ликвидусу (рис. 5.250), за исключением области угла Ni. Распад однородного твердого раствора с г. ц. к. решеткой начинается при высокой температуре, при ее понижении двухфазная область охватывает большинство композиций (рис. 5.251). Упорядоченные фазы AuCu и $AuCu_3$ растворяются при содержании 3—4 % Ni.

*Au—Pd—Cu.* Использовали химически чистые металлы. Сплавы выплавляли в дуговой печи и гомогенизировали в вакууме.

Исследования проводили методами микро- и рентгеноструктурного, дилатометрического анализов, измерением электросопротивления.



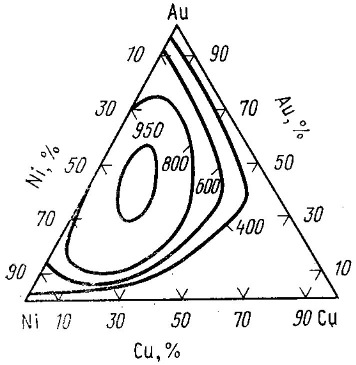



Рис. 5.251. Двухфазные области в системе Au—Cu—Ni

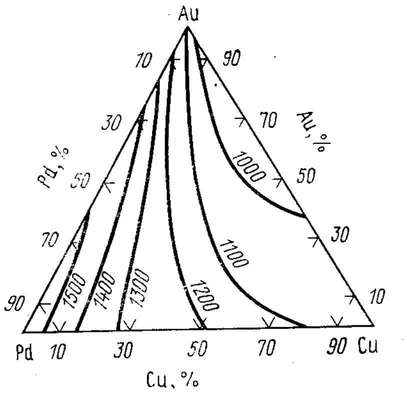



Рис. 5.252. Поверхность ликвидуса сплавов системы Au—Cu—Pd

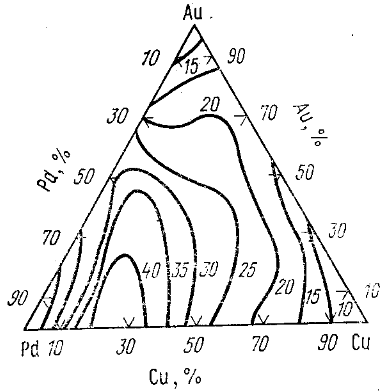



Рис. 5.253. Электросопротивление ρ сплавов системы Au—Cu—Pd

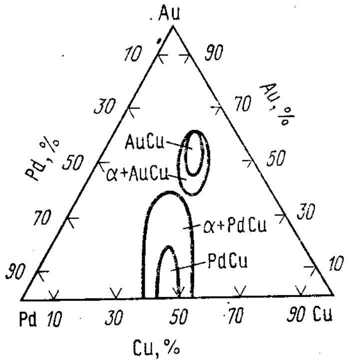
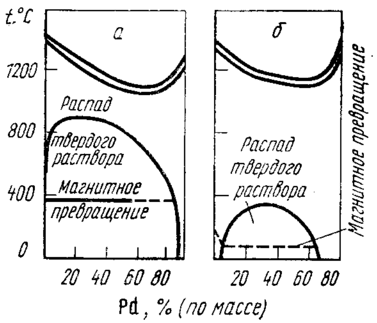



Рис. 5.254. Области фазовых превращений в системе Au—Cu—Pd при 550 °C

Построены изотермы при 350, 450 и 550 °C (рис. 5.252), политермы по разрезам PdCu—AuCu, PdCu—Au, $AuCu_3$—Pd и по разрезу с 30 % (ат.) Pd параллельно стороне Au—Cu. Двухфазные области, окружающие упорядоченные фазы AuCu и PdCu, соприкасаются при 545 °C в точке 38 % Au, 29 % Pd и 33 % Cu. Температуры образования фаз PdCu (о. ц. к.) и AuCu (гранецентрированная тетрагональная) повышаются при добавлении соответственно Au и Pd на 50 °C для PdCu и на 185 °C для AuCu.

Упорядоченное тройное соединение на основе AuCu с наивысшей температурой плавления имеет состав: 51 % (по массе) Au, 19 % (по массе) Pd и 30 % (по массе) Cu, и отвечает формуле $Au_3Pd_2Cu_5$. Сплав с максимальной температурой плавления на основе PdCu имеет состав: 12 % (по массе) Au, 47 % (по массе) Pd и 41 % (по массе) Cu (рис. 5.253, 5.254).



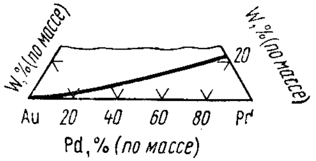




Рис. 5.256. Часть изотермического раздела системы Au—Pd—W при 20 °C

◀ Рис. 5.255. Политермические разрезы **системы** Au—Pd—Co с **содержанием** 10 % Pd (*а*) и 20 % Pd (*б*)

*Au—Pd—Co.* Использовали Pd губчатый, Au с содержанием примесей не более 0,01 %, Co с содержанием 0,01 % C.

Сплавы выплавляли в криптольной печи в корундовых тиглях под слоем расплавленного $BaCl_2$. Изучали девять разрезов с постоянным содержанием Pd через каждые 10 % в области от 10 до 90 %. Дополнительно исследовали разрезы с 25, 45 и 55 % Pd. Сплавы отжигали в вакууме в течение 100—150 ч при температуре, близкой к температуре солидуса. Закаливали в ледяную воду с 900, 1000 и 1100 °C после выдержки 4 ч.

Изучена диаграмма состояния системы Pd—Au—Co. Приведены политермические диаграммы сплавов в разрезах с постоянным содержанием 10, 20, 30, 40, 45, 50, 55, 60, 70, 80 и 90 % Pd. Даны изотермы поверхности ликвидуса (рис. 5.255).

Исследование проводили методом микроструктурного и рентгеновского анализов, измерением твердости, удельного электросопротивления и его температурного коэффициента [544].

*Au—Pd—W.* Использовали W, полученный электронно-лучевой зонной плавкой, Au чистотой 99,99 %, Pd чистотой 99,99 %.

Сплавы выплавляли в дуговой печи с вольфрамовым электродом в атмосфере гелия. Отжигали при 1000 °C в течение 100 ч. Исследовали методами микроструктурного и рентгеновского анализов, измерением микротвердости и электросопротивления.

Дан изотермический разрез части системы при комнатной температуре. Определена граница существования тройных твердых растворов, расположенных вдоль стороны Pd—Au (рис. 5.256) [545].

*Au—Pd—Fe.* Исследована магнитная структура упорядоченных сплавов $Fe(Pd_{1-x}Au_x)_3$ ($0{,}133<x<0{,}4$). При атомном упорядочении реализуется антиферромагнитная структура с волновым вектором $k$, что соответствует в простой кубической решетке одному лучу трехлучевой звезды. Магнитные моменты атомов Fe ориентированы антипараллельно в направлении [001]. Установлена магнитная фазовая диаграмма сплавов [546]. Исследованы магнитные свойства сплавов $(Pd_{0,67}Fe_{0,33})_{1-x}Au_x$ ($x=0$—$0{,}2$), упорядочивающихся по типу CuAu в широком интервале полей (до $7{,}85\cdot10^7$ А/м) и температур (4,2—1200 K) [547]. В интервале 4,2—500 K и в магнитных полях до $7{,}85\cdot10^7$ А/м изучены температурные и полевые зависимости намагниченности и $\chi$ сплавов $Fe(Pd_{1-x}Au_x)$ ($0\leqslant x\leqslant0{,}80$) в состояниях с дальним атомным порядком и без него. Построена диаграмма магнитного состояния сплавов [548]. Исследованы электрические свойства и кристаллическая структура упорядочивающихся сплавов Pd—Au—Fe [549].



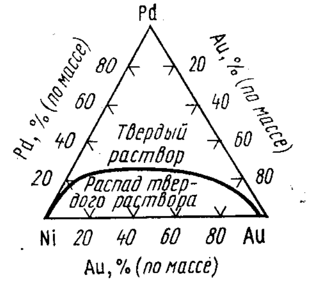



Рис. 5.257. Изотермическое сечение системы Au—Pd—Ni при 20 °C

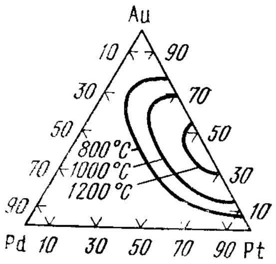



Рис. 5.258. Изотермическое сечение системы Au—Pd—Pt

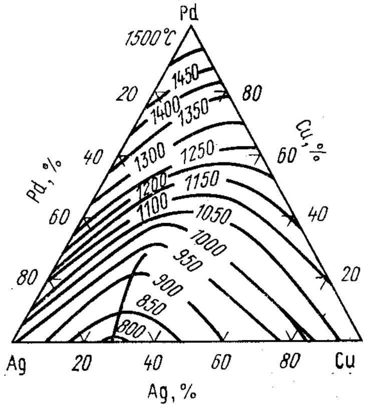



Рис. 5.259. Изотермы ликвидуса системы Ag—Pd—Cu

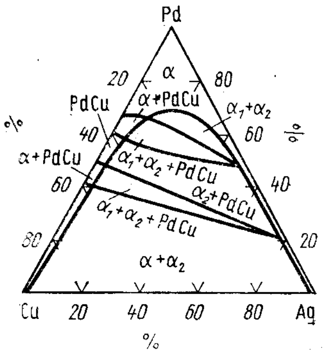



Рис. 5.260. Изотермическое сечение системы Ag—Pd—Cu при 400 °C

*Au—Pd—Ni.* Были использованы Au, содержащее менее 0,01 % примесей, Ni электролитический и Pd губчатый, аффинированный 99,96 %.

Сплавы готовили расплавлением в высокочастотной печи под слоем $BaCl_2$ с добавками буры. Исследовали методами термического и микроскопического анализов, измерением твердости, удельного электросопротивления и его температурного коэффициента.

Приведена диаграмма системы Au—Pd—Ni при комнатной температуре. В системе образуется непрерывный ряд твердых растворов. При постоянном содержании 10 и 20 % Pd происходит распад твердого раствора с образованием механической смеси твердых растворов на основе Au и Ni (рис. 5.257) [550].

*Au—Pd—Pt.* Определяли распространение двухфазной области распада твердого раствора системы Pt—Au в тройной системе Pd—Pt—Au рентгеновским методом Дебая, определением постоянной решетки для закаленных с 850—1225 °C сплавов.

Представлены изотермы двухфазной области в тройной системе и пространственная модель системы. Приведены кривые изменения про-

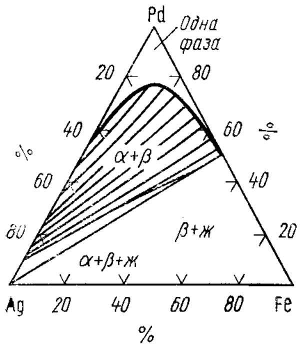



Рис. 5.261. Изотермическое сечение системы Ag—Pd—Fe при 1000 °C

странственной решетки для тройных твердых растворов (рис. 5.258) [551].

Исследована т. э. д. с. при 200—1400 °C, а также стабильность т. э. д. с. после нагревов при 1200 и 1400 °C [552].

*Ag—Pd—Cu.* Сплавы выплавляли в атмосфере водорода. Исследовали рентгеноструктурным, термическим и микроструктурным методами анализа. Были изучены разрезы: PdCu—Ag, Pd—(50 % Ag+50 % Cu), с 10 Ag и изотермы при 400 и 600 °C (рис. 5.259).

Растворимость Ag в PdCu при 665, 600, 500 и 400 °C составляет 10, 7,5, 5,2 и 4,5 % соответственно. Двойная эвтектика на разрезе PdCu—Ag лежит при 930 °C и 63 % Ag; трехфазная область $\alpha_1+\alpha_2+S$ простирается от 40 до 82 % Ag; границы трехфазной области $\alpha_1+$ $+\alpha_2+$PdCu при 200 °C лежат при 40 и 57,5 % Ag и пересекаются с областью существования $\alpha_1$-фазы при 665°, а с областью PdCu — при 615 °C ($\alpha_1$—твердый раствор, богатый Cu, $\alpha_2$ — твердый раствор, богатый Ag) [553].

Различными методами физико-химического анализа проводили исследование сплавов тройной системы Pd—Ag—Cu. Приведены распределения фазовых областей при различных температурах и проекция линии двойной эвтектики. На основании данных термического анализа построены изотермы поверхности ликвидуса. Исследованы твердость и электросопротивление сплавов (рис. 5.260) [266].

*Ag—Pd—Fe.* При проведении работ использовали Pd, Ag и Fe высокой чистоты (99,9 %).

Сплавы готовили плавлением в криптольной печи под слоем $BaCl_2$, обрабатывали при различных температурах, закаливали в воду. Исследование проводили методами микроструктурного, рентгеновского и термического анализов, измерением твердости, электросопротивления и его температурного коэффициента [554, 555].

Приведена диаграмма фазовых равновесий при комнатной температуре (рис. 5.261). Построены изотермические сечения при 1000, 1100 и 1200 °C. Обнаружена область несмешиваемости, прилегающая к стороне Fe—Ag.

Исследовали зависимость парамагнитной восприимчивости, эффективного магнитного момента, температуру магнитного упорядочения от восприимчивости матрицы и концентрации примесей для сплавов системы Pd—Ag—Fe. Рассчитан коэффициент молекулярного поля и константа обменного взаимодействия.

При температурах ниже 77 K исследовали влияние магнитного упорядочения на ρ сплавов $(Pd_{1-x}Ag_x)Fe_y$ [557].

*Au—Rh—Pt.* При исследовании использовали металлы высокой чистоты. Сплавы готовили в дуговой печи с вольфрамовым электродом. Исследование выполняли методами микроструктурного, рентгеновского и термического анализов. Сплавы отжигали при 600—800 °C в течение ~3600 ч.

Построен изотермический разрез системы при 800 °C. Области существования тройных твердых растворов на основе Au и двойных сплавов Rh—Pt весьма узки [704].

В работе [705] представлены политермические разрезы при 5 % (ат.) Rh и 5 % (ат.) Au. Построено изотермическое сечение при 1000 °C.



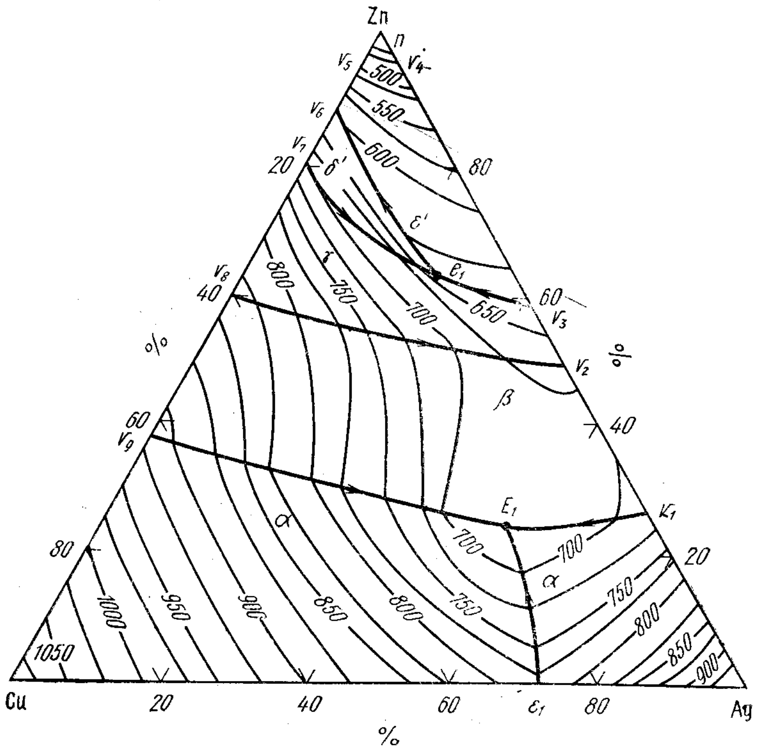



Рис. 5.262. Поверхность ликвидуса системы Ag—Cu—Zn

Увеличение области твердого раствора при повышении температуры незначительно.

*Au—Ag—Cu—Zn.* С увеличением содержания Zn резко уменьшается двухфазная область в сплавах Au—Ag—Cu [558].

*Ag—Cu—Ni.* Преобладает влияние системы Ag—Ni, компоненты которой практически не смешиваются. Двухфазная область, образуемая эвтектикой Ag—Cu, исчезает при добавлении 5 % Ni. Твердый раствор ограничивается 5 % Ag [559].

*Ag—Cu—Zn.* В системе (рис. 5.262) имеются следующие характерные точки: эвтектическая $e_1$ на стороне Cu—Ag, перитектические $v_1$, $v_2$, $v_3$, $v_4$ на стороне Ag—Zn, перитектические $v_5$, $v_6$, $v_7$, $v_8$, $v_9$ на стороне Zn—Cu. Связанные с ними реакции распространяются в тройной системе до пересечений в точках $E_1$ и $v_1$ или на всю систему [560].

*Ag—Cu—Cd.* Поверхность ликвидуса (рис. 5.263) имеет следующие характерные точки: эвтектическую $e_1$ на стороне Cu—Ag, перитектические $v_1$, $v_3$, $v_3$, $v_4$ на стороне Ag—Cd, эвтектические $e_2$ и $e_3$ и перитектические $v_5$, $v_6$, $v_7$ на стороне Cd—Cu. Соответствующие им реакции распространяются в тройном поле до точек $eT_1$, $vT_1$, $vT_2$, $vT_3$, $vT_4$.

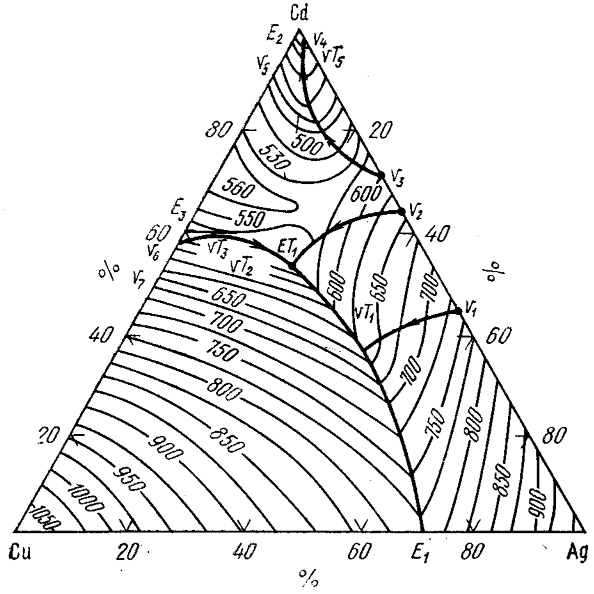



Рис. 5.263. Поверхность ликвидуса системы Ag—Cu—Cd

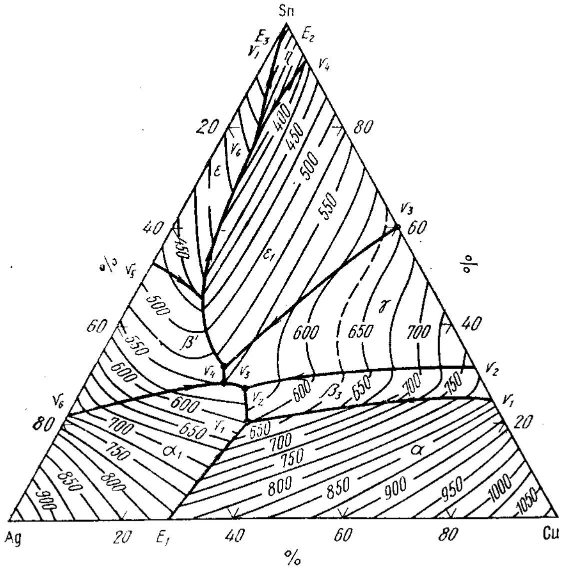



Рис. 5.264. Поверхность ликвидуса системы Ag—Cu—Sn



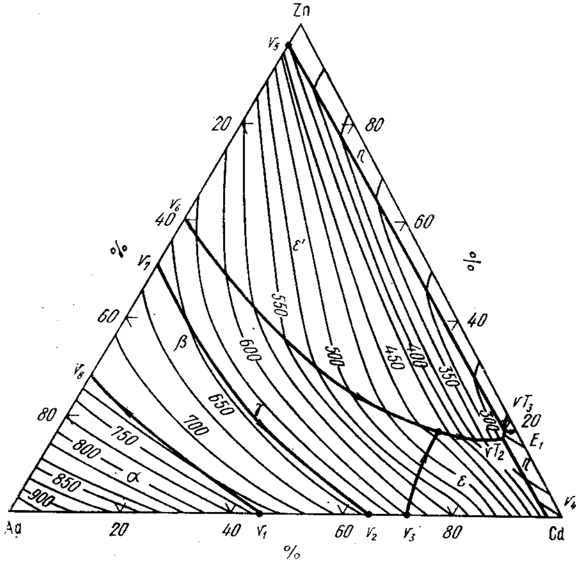



Рис. 5.265. Поверхность ликвидуса системы Ag—Cd—Zn

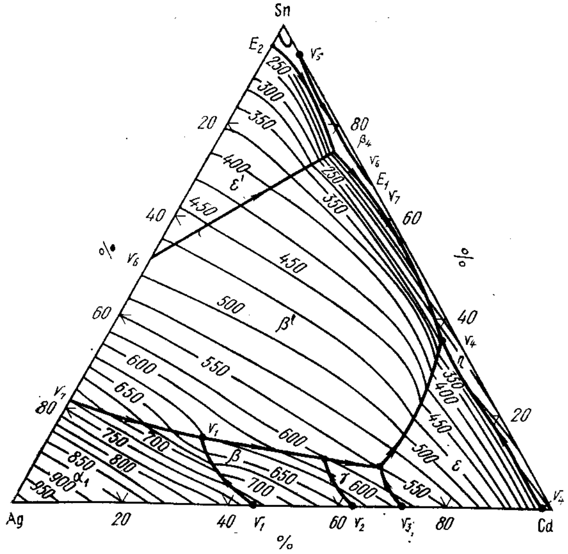



Рис. 5.266. Поверхность ликвидуса системы Ag—Cd—Sn

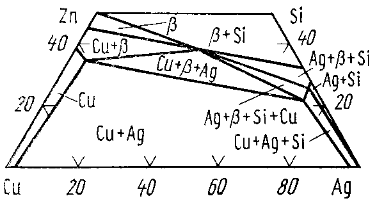



Рис. 5.267. Изотермическое сечение системы Ag—Cu—Zn—Si при 500 °С и при содержании 0,25 % (по массе) Si

*Ag—Cu—Sn.* Поверхность ликвидуса (рис. 5.264) с характерными точками: эвтектической $e_1$ на стороне Cu—Ag, перитектическими точками $v_1$, $v_2$, $v_3$, $v_4$ и эвтектической $e_2$ на стороне Cu—Sn, эвтектической $e_3$ и перитектическими $v_5$, $v_6$ на стороне Sn—Ag. Твердые растворы системы Ag—Cu преобладают до 20 % Sn, далее образуются структуры систем Cu—Sn и Ag—Sn.

*Ag—Cd—Zn.* Поверхность ликвидуса (рис. 5.265) имеет характерные точки: перитектические $v_1$, $v_2$, $v_3$, $v_4$ на стороне Ag—Cd, эвтектическую $e_1$ на стороне Ag—Cd, перитектические $v_5$, $v_6$, $v_7$, $v_8$ на стороне Zn—Ag. Связанные с ними реакции продолжаются до точек пересечения $vT_1$, $vT_2$, $vT_3$. В системе образуется большое количество промежуточных фаз сложного состава из систем Ag—Zn и Ag—Cd [561, 562].

*Ag—Cd—Sn.* Поверхность ликвидуса (рис. 5.266) имеет характерные точки: перитектические $v_1$, $v_2$, $v_3$, $v_4$ на стороне Ag—Cd, эвтектическую $e_1$ и перитектическую $v_5$ на стороне Cd—Sn, эвтектическую $e_2$ и перитектические $v_6$, $v_7$ на стороне Ag—Sn. В твердом состоянии преобладают фазы из систем Ag—Sn, Ag—Cd.

*Ag—Cu—Zn—Si.* В системе Ag—Cu—Zn наряду с известными фазами, твердыми растворами на основе Cu и Ag и обогащенной цинком β-фазой при высоких концентрациях Zn появляется твердый раствор на основе Si с незначительной растворимостью в нем Cu, Ag и Zn [соответственно $10^{-7}$, $10^{-5}$, $10^{-6}$ % (по массе)] (рис. 5.267) [564]. Наименьшая твердость у гомогенных твердых растворов на основе Ag и Cu, наибольшая при 40 % Zn (влияние β-фазы) [565].

## 5.10. Тройные и многокомпонентные диаграммы состояния платиновых металлов

*Ru—Ag—Ti.* Рассмотрена возможность повышения коррозионной стойкости Ti и некоторых титановых сплавов путем их легирования Ag и Ru. Легирование Ti до 8,5 % Ag и до 2 % Ru повышает коррозионную стойкость в 6—10 раз [566].

*Ru—Au—Pd.* Исследовали сплавы составов, расположенных параллельно стороне Pd—Au при постоянном содержании 1, 3, 5, 12 и 15 % Ru.

Сплавы готовили расплавлением в высокочастотной печи в корундовых тиглях под слоем буры. Исследовали методами микроскопического анализа, измерением механических и электрических свойств.

Построена диаграмма состояния системы Rd—Ru—Au. При содержании 1 % Ru образуется широкая область расслаивания расплава. Область тройных твердых растворов при комнатной температуре отсутствует [567].

*Ru—Au—Co.* Сплав состава 65—92 % (по массе) Ru, 5—25 % (по массе) Au, 3—10 % (по массе) Co применяется для электрических контактов. Сплавы получены методом порошковой металлургии [568].

*Ru—Au—Ni.* Получены сплавы для электрических контактов из Au, Ru и Ni, обладающие низким электросопротивлением [569].

*Ru—Zn—U.* Исследовали растворимость Ru в U, насыщенном Zn, между 500 и 800 °С, при скоростях охлаждения 50 и 25 °С в час [570].



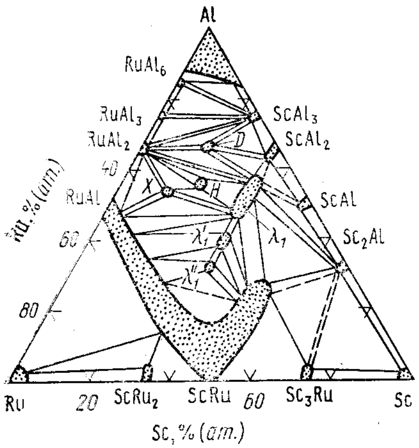



Рис. 5.268. Изотермическое сечение системы Ru—Al—Sc при 800 °С

*Ru—Hg—U.* Растворимость Ru в U, насыщенном Hg, падает от $1{,}2\cdot10^{-3}$ до $1{,}1\cdot10^{-3}$% (по массе) между 50 и 365 °С [571].

*Ru—Sc—Al.* Для проведения исследования были использованы металлы следующей чистоты: Al 99,9 %, Ru 99,82 %, Sc 99,6 %.

Сплавы плавили в дуговой печи, отжигали в течение 600 ч при 800 °С и закаливали в воду. Исследование проводили методами микроструктурного, рентгенофазового и локального рентгеноспектрального анализов, измерением твердости и магнитной восприимчивости.

По результатам исследований построено изотермическое сечение системы при 800 °С (рис. 5.268). Обнаружено существование шести новых тройных соединения (табл. 5.39).

Периоды решетки фазы $\lambda_1$ $a=0{,}5271\pm0{,}0003$, $c=0{,}8572\pm0{,}0004$ нм, $c/a=1{,}624$. Период решетки $H$-фазы: $a=0{,}617\pm0{,}002$ нм.

Исследована коррозионная стойкость ряда сплавов в 10 %-ном растворе серной кислоты [340].

*Ru—Al—Y.* Исходными материалами служили: Ru, аффинированный в порошке, 99,82 %, Al 99,9 %, Y 99,6 %.

ТАБЛИЦА 5.39

СОСТАВЫ ИЗУЧЕННЫХ ТРОЙНЫХ ФАЗ В СИСТЕМЕ Ru—Al—Sc

| Соединение | Состав, % (ат.) | | | Структура |
|---|---|---|---|---|
| | Ru | Al | Sc | |
| $D$ | 15 | 67 | 18 | — |
| $H$ | 21 | 57 | 22 | $MgCu_2Al$ |
| $X$ | 32 | 54 | 14 | — |
| $\lambda_1$ | 9—22 | 44—58 | 32—36 | $MgZn_2$ |
| $\lambda'_1$ | 26—32 | 36—41 | 32—34 | $MgZn_2$ |
| $\lambda''_1$ | 33—36 | 30—32 | 34—36 | $MgZn_2$ |

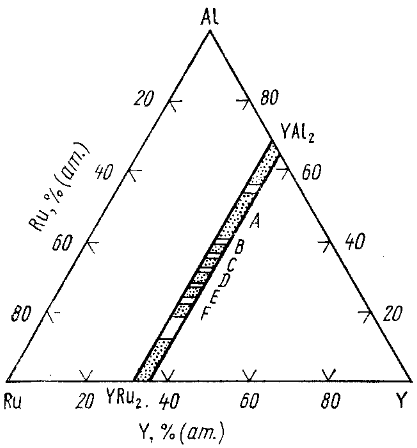



Рис. 5.269. Многослойные фазы Лавеса в системе Ru—Al—Y

Сплавы готовили в дуговой печи, гомогенизировали и отжигали в течение 1500 ч при 600 °С. Исследование проводили на литых и закаленных с 600 °С образцах методами металлографического и рентгеновского анализов.

Представлен разрез при 600 °С между соединениями $YRu_2$ и $YAl_2$. При исследовании литых образцов найдены четыре тройных соединения *A*, *B′*, *D′* и *E* (рис. 5.269). Двойные соединения в литом состоянии растворяют до 6 % (ат.) Al и 7 % (ат.) Ru соответственно. В отожженных при 600 °С сплавах этого разреза образуется шесть тройных соединений: *A*, *B*, *C*, *D*, *E* и *F*. Двойные соединения растворяют до 10 % (ат.) Al и до 10 % (ат.) Ru соответственно. Структура найденных фаз не определена, однако можно предположить реализацию у некоторых из них многослойных структур — производных структурных типов фаз Лавеса [572].

*Ru—U—Al*. Исследовалось получение твердеющих и термически устойчивых сплавов, содержащих 0,05—1 % (по массе) Ru, 0,1—2 % (по массе) Al [340].

Изучали тройные сплавы на основе соединения $U_2Al_3$, в котором 5 % (ат.) Ru замещалось на 5 % (ат.) Os, Rh и Al. При замене Ru на Os увеличивается постоянная ячейки соединения. При замещении Ru, Rh и Al уменьшается стабильность фазы [573].

*Ru—Al—Ti*. В качестве исходных материалов использовали: Ru, аффинированный в порошке, 99,82 %, Al марки Al 999, иодидный Ti.

Сплавы готовили в дуговой печи, образцы с содержанием более 50 % (ат.) Ru гомогенизировали при 1500 °С в печи ТВВ-2 в течение 350 ч. Образцы, содержащие не более 80 % (ат.) Al, гомогенизировали при 1050 °С 500 ч; образцы, содержащие более 80 % (ат.) Al, гомогенизировали при 500 °С. Отгомогенизированные образцы отжигали под закалку при 800 и 500 °С и закаливали в воду. Исследование выполнялось методами микроструктурного, рентгенофазового, термического, локального рентгеноспектрального анализов, измерением твердости и микротвердости.

Установлено распределение фазовых областей в системе при 800 и 500 °С в части, богатой Al (рис. 5.270). Обнаружено существование тройного соединения со структурой $Th_6Mn_{23}$, относящегося к классу *Т*-фаз и имеющего состав $A_6B_7C_{16}$. Решетка соединения кубическая с периодом $a = 0{,}11 \div 0{,}2$ нм. Границы области гомогенности фазы лежат в интервале 23—28 % (ат.) Ti. Установлена квазибинарность разреза между соединениями TiRu и RuAl с непрерывной взаимной растворимостью компонентов. Найдено, что разрез между соединениями $TiAl_3$ и $Ru_4Al_{13}$ является квазибинарным эвтектического типа, а разрезы между фазами $Ti_3Al$ и $RuAl_2$, а также $TiAl_3$ и $RuAl_2$ являются квазибинарными в твердом состоянии.



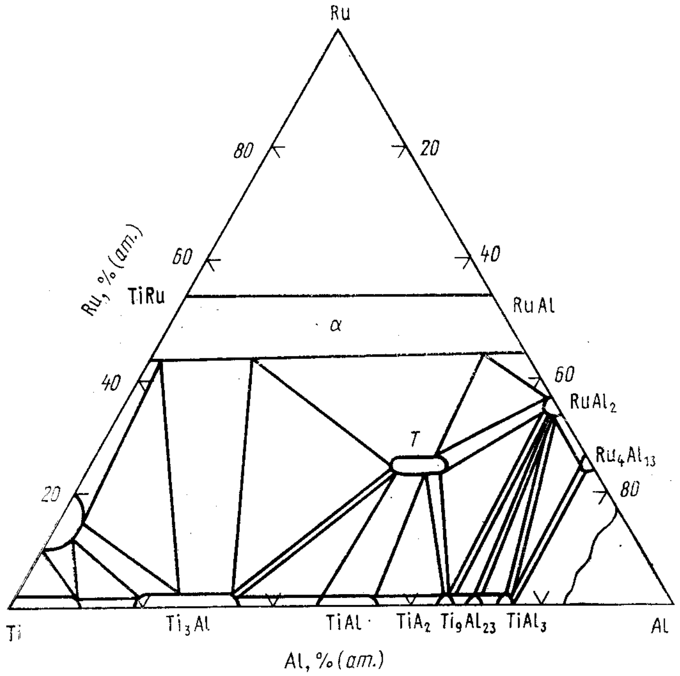



Рис. 5.270. Изотермическое сечение системы Ru—Al—Ti

Исследована коррозионная стойкость ряда сплавов в растворах кислот и щелочей [340].

*Ru—Al—Zr*. В качестве исходных материалов использовали: Ru, аффинированный в порошке, 99,82 %, Al марки Al999, иодидный Zr.

Сплавы готовили в дуговой печи; образцы с содержанием более 50 % (ат.) Ru гомогенизировали при 1500 °С в печи ТВВ-2 в течение 350 ч. Образцы, содержащие не более 80 % (ат.) Au, гомогенизировали при 1050 °С, 500 ч; образцы, содержащие более 80 % (ат.) Al, гомогенизировали при 500 °С. Гомогенизированные образцы отжигали при 800 и 500 °С и затем закаливали в воду. Исследование выполняли методами микроструктурного, рентгенофазового, термического, локального рентгеноспектрального анализов, измерением твердости и микротвердости.

Построены изотермические сечения системы при 800 и 500 °С в области, богатой Al (рис. 5.271). Найдено тройное соединение со структурой $Th_6Mn_{23}$, относящееся к классу *Т*-фаз и имеющее состав $A_6B_7C_{16}$. Решетка соединения кубическая с периодом $a = 1{,}242$ нм.

Установлено, что в системе Ru—Al—Zr образуются тройные соединения: $Zr_3Ru_2Al_3$ и $ZrRuAl_8$. На основании данных физико-химического анализа показано, что разрез между соединениями ZrRu и RuAl является квазибинарным с непрерывной растворимостью; разрезы от $ZrAl_3$ к $RuAl_2$, $Ru_4Al_{13}$, $RuAl_6$ являются квазибинарными в твердом состоянии.

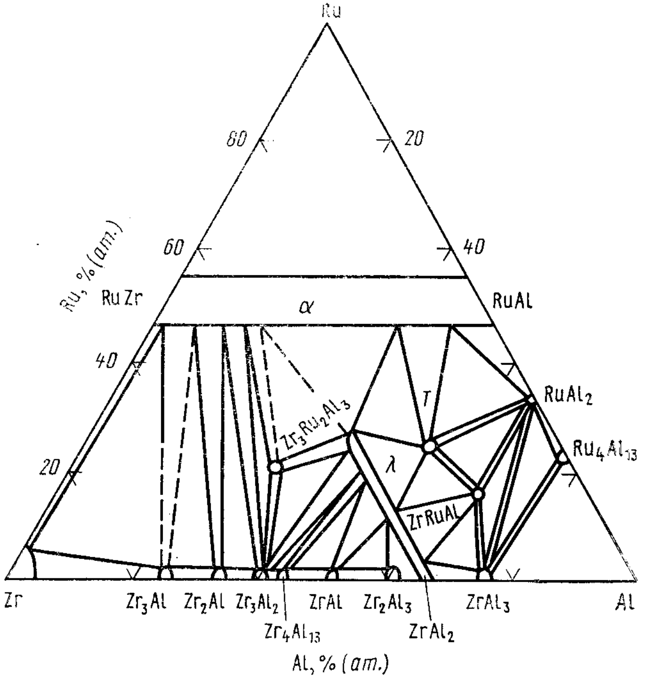



Рис. 5.271. Изотермическое сечение системы Ru—Al—Zr при 600 °С

Исследована коррозионная стойкость в кислотных и щелочных растворах сплавов из областей, богатых Zr [340].

*Ru—Al—Hf*. В качестве исходных материалов использовали: Ru, аффинированный в порошке, 99,82 %, Al марки А1999, иодидный Hf.

Сплавы готовили в дуговой печи; образцы с содержанием более 50 % (ат.) Ru, гомогенизировали при 1500 °С в печи ТВВ-2 в течение 350 ч. Образцы, содержащие не более 80 % (ат.) Al, гомогенизировали при 1050 °С, 500 ч, образцы, содержащие более 80 % (ат.) Al, — при 500 °С. Гомогенизированные образцы отжигали под закалку при 800 и 500 °С и закаливали в воду. Исследование выполняли методами микроструктурного, рентгенофазового, термического, локального рентгеноспектрального анализов, измерением твердости и микротвердости.

Построены изотермические сечения системы при 800 и 500 °С (рис. 5.272). Установлено наличие квазибинарного разреза с неограниченной растворимостью компонентов между соединениями HfRu и RuAl.

Показано, что разрезы между $HfAl_3$ и соединениями $RuAl_2$, $Ru_4Al_{13}$ и $RuAl_6$ являются квазибинарными в твердом состоянии.

Исследована коррозионная стойкость в кислотных и щелочных растворах сплавов из областей, богатых Hf [340].

*Ru—Sc—C*. Сплавы получали методом дуговой плавки и гомогенизировали при 1300 °С. Определен период решетки фазы $ScRu_3C_{1-x}$ со структурой перовскита, равный 0,401 нм [574].



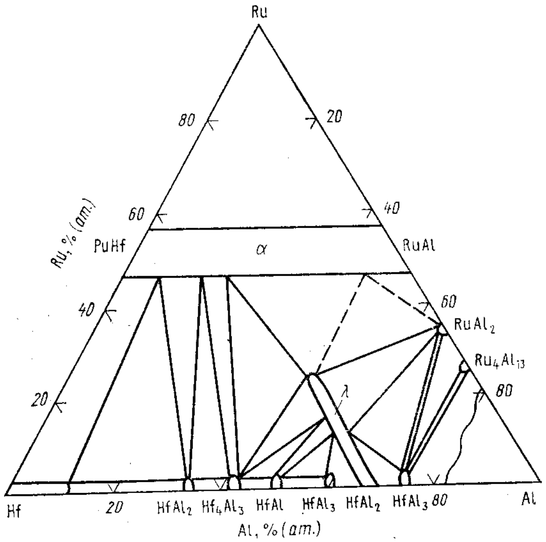



Рис. 5.272. Изотермическое сечение системы Ru—Al—Hf при 600 °С

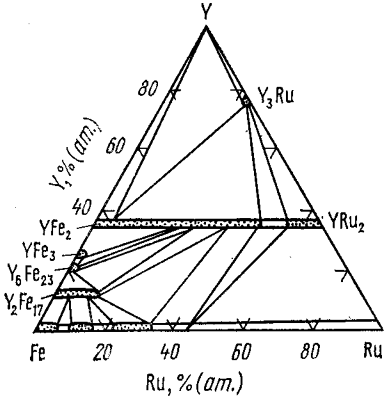



Рис. 5.273. Изотермическое сечение системы Ru—Y—Fe при 600 °С

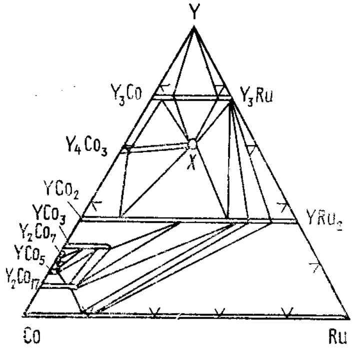



Рис. 5.274. Изотермическое сечение системы Ru—Y—Co при 600 °С

*Ru—Y—Zr*. Исследовали сплав системы Ru—Zr—Y с содержанием 66,7 % (ат.) Ru, 22,2 % (ат.) Zr и 11,1 % (ат.) Y. Найдено тройное соединение, кристаллизующееся в структурном типе $MgZn_2$ [340].

*Ru—Fe—Y*. Для приготовления сплавов использовали: Ru 99,82 %, Y 99,63 %, Fe 99,95 %.

Сплавы готовили в дуговой печи и отжигали под закалку при 600 °С. Исследование проводили методами микроструктурного, рентгенофазового и локального рентгеноспектрального анализов, измерением магнитных свойств сплавов.

Результаты исследования представлены в виде изотермы при 600 °C (рис. 5.273). Сечение характеризуется глубоко проникающими в тройную систему областями гомогенности соединений $YRu_2$, $YFe_2$, $YFe_3$, $Y_2Fe_{17}$. Соединения $Y_6Fe_{27}$ и $Y_3Ru$ практически не растворяют третьего компонента. Установлено, что разрез между фазами Лавеса $YFe_2$—$YRu_2$ в субсолидусной части является квазибарным с ограниченной взаимной растворимостью компонентов [340].

*Ru—Co—Y*. Для приготовления сплавов использовали: Ru 99,82 %, Y 99,63 %, Co 99,95 %.

Сплавы готовили в дуговой печи и отжигали при 600 °C с последующей закалкой в ледяную воду. Исследование проводили методами микроструктурного, рентгенофазового и локального рентгеноспектрального анализов. Были измерены магнитные характеристики ряда сплавов.

Построено изотермическое сечение при 600 °C (рис. 5.274). Установлено образование тройной *X*-фазы, состав которой отвечает формуле $Y_3CoRu$. В тройную систему распространяются соединения $Y_3Co$, $Y_3Ru$, $YCo_2$ и др. В соединениях $Y_4Co_3$, $Y_2Co_7$, $YCo_5$ Ru практически не растворяется. Ниже линии солидуса фазы $YCo_2$ и $YRu_2$ образуют квазибинарный разрез с ограниченной растворимостью компонентов [340].

*Ru—Y—Ni*. Для приготовления сплавов использовали: Ru 99,82 %, Y 99,63 %, Ni 99,95 %.

Сплавы готовили в дуговой печи и отжигали при 600 °C с последующей закалкой в ледяную воду. Исследование проводили методами микроструктурного, рентгенофазового и локального рентгеноспектрального анализов. Были измерены магнитные характеристики ряда сплавов.

Построено изотермическое сечение системы при 600 °C (рис. 5.275). Взаимодействие металлов сопровождается образованием новой тройной фазы *Z*. Ее состав отвечает формуле $Y_3NiRu$. Двойные соединения $Y_3Ni$, YNi, $YNi_3$, $YNi_2$, $YRu_2$, $Y_2Ni_{17}$ распространяются в тройную систему. Двойные фазы Лавеса $YNi_2$ и $YRu_2$ образуют в субсолидусной части системы квазибинарный разрез с ограниченной растворимостью компонентов [340].

*Ru—La—Th*. Для соединения $Ru_2Th_xLa_{1-x}$ исследован *K*-захват [575].

Кубическое соединение $Ru_2Th_{0,85}La_{0,15}$ обладает сверхпроводящими свойствами и имеет температуру перехода в сверхпроводящее состояние $T = 4,8$ K [576].

*Ru—Ce—Gd*. Исследовано существование сверхпроводимости и ферромагнетизма в сплавах $(Ce_{1-x}Gd_x)Ru_2$ методом ЯМР ($0 \leqslant x \leqslant 0,176$) [577].

*Ru—Ce—Tb*. Исследованы сверхпроводниковые свойства твердых растворов $Ce_{1-x}Tb_xRu_2$, где $0,10 \leqslant x \leqslant 0,24$ [1].

*Ru—Ce—Dy*. Исследованы сверхпроводниковые свойства твердых растворов $Ce_{1-x}Dy_xRu_2$, где $0,12 \leqslant x \leqslant 0,27$ [1].

*Ru—Ce—Ho*. Исследованы сверхпроводниковые свойства твердых растворов $Ce_{1-x}Ho_xRu_2$, где $0,10 \leqslant x \leqslant 0,28$ [1].

*Ru—Sm—Mn*. В качестве исходных материалов были взяты металлы следующей чистоты: Sm 99,87 %, Mn электролитический, Ru 99,98 %.

Сплавы готовили плавкой в дуговой печи. Гомогенизацию проводили по режимам, которые подбирали на основании температур плавления исходных компонентов и особенностей двойных диаграмм состояния. Закалку проводили с 600 °C в ледяную воду. Исследование вели методами микроструктурного, рентгенофазового, рентгеноструктурного анализов, измерением твердости. Измерялись магнитные характеристики ряда сплавов.

[1] Пат. 1941313 (ФРГ), 1979.



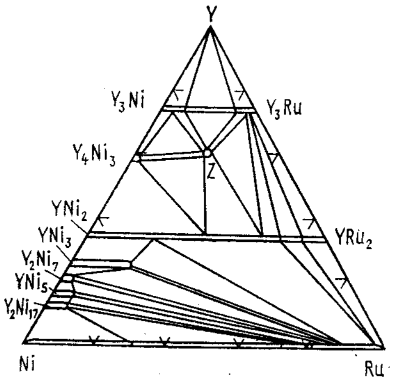



Рис. 5.275. Изотермическое сечение системы Ru—Y—Ni при 600 °C

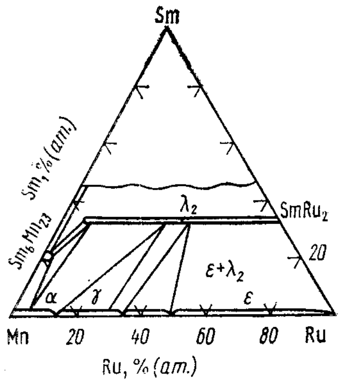



Рис. 5.276. Изотермическое сечение системы Ru—Sm—Mn при 600 °C

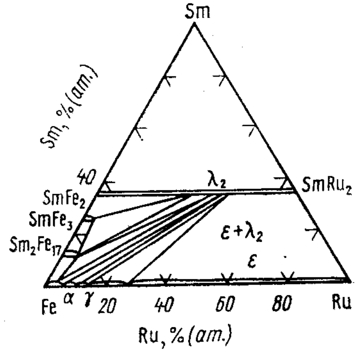



Рис. 5.277. Изотермическое сечение системы Ru—Sm—Fe при 600 °C

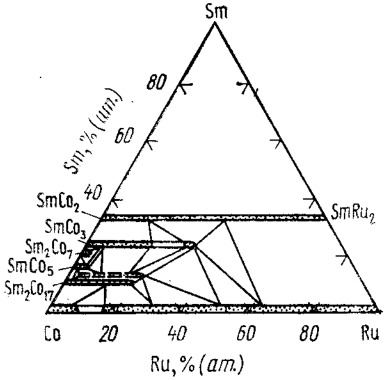



Рис. 5.278. Изотермическое сечение системы Ru—Sm—Co при 600 °C

Построено изотермическое сечение системы до 33,3 % (ат.) Sm при 600 °C (рис. 5.276). Определены области распространения двойных фаз в тройную систему. Измерены температура перехода в парамагнитное состояние и магнитная восприимчивость соединений $SmMn_2$, $SmMn_3$, $Mn_7Sm_2$, $Sm_6Fe_{23}$ и др. и изучено влияние Ru на их величину [340].

*Ru—Sm—Fe*. В качестве исходных использовали металлы чистотой: Sm 99,87 %, Ru 99,98 %, Fe 99,95 %.

Сплавы готовили в дуговой печи. Гомогенизацию проводили по режимам, которые подбирали на основании температур плавления исходных компонентов и особенностей двойных диаграмм состояния. Закалку производили с 600 °C в ледяную воду. Исследование вели методами микроструктурного, рентгенофазового, рентгеноструктурного анализов, измерением твердости. Измеряли магнитные характеристики ряда сплавов.

Построено изотермическое сечение системы до 33,3 % (ат.) Sm при 600 °C (рис. 5.277). Изоструктурные фазы Лавеса $SmFe_2$ и $SmRu_2$ не-

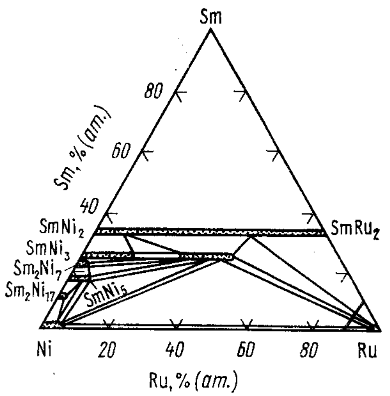



Рис. 5.279. Изотермическое сечение системы Ru—Sm—Ni при 600 °C

прерывно взаимно растворяются, образуя квазибинарный разрез. Изучено влияние Ru на температуру перехода в парамагнитное состояние и магнитную восприимчивость двойных фаз Sm с Fe.

Исследована коррозионная стойкость тройных сплавов в растворах HCl, $H_2SO_4$ и NaOH [340].

*Ru—Sm—Co.* В качестве исходных использовали металлы чистотой: Sm 99,87 %, Ru 99,98 %, Co 99,95 %.

Сплавы готовили в дуговой печи. Гомогенизацию проводили по режимам, которые подбирали на основании температур плавления исходных компонентов и особенностей двойных диаграмм состояния. Закалку проводили с 600 °C в ледяную воду. Исследование вели методами микроструктурного, рентгенофазового, рентгеноструктурного анализов, измерением твердости. Измеряли магнитные характеристики ряда сплавов.

Построено изотермическое сечение системы до 33,3 % (ат.) Sm при 600 °C (рис. 5.278). Взаимодействие металлов сопровождается образованием новой тройной фазы при 25 % (ат.) Sm, 30 % (ат.) Ru, 45 % (ат.) Co. Соединение относится к структурному типу $CeNi_3$ с периодами ячейки $a=0,516\pm0,005$, $c=1,675\pm0,005$ нм. Бинарные соединения $SmCo_2$ и $SmRu_2$ реагируют друг с другом, образуется квазибинарный в твердом состоянии разрез с неограниченной взаимной растворимостью компонентов. Изучено влияние Ru на температуру перехода в парамагнитное состояние и магнитную восприимчивость двойных фаз Sm с Co.

Исследована коррозионная стойкость тройных сплавов в растворах HCl, $H_2SO_4$ и NaOH [340].

*Ru—Sm—Ni.* В качестве исходных использовали металлы чистотой: Sm 99,87 %, Ru 99,98 %, Ni 99,95 %.

Сплавы готовили в дуговой печи. Гомогенизацию проводили по режимам, которые подбирали на основании температур плавления исходных компонентов и особенностей двойных диаграмм состояния. Закалку производили с 600 °C в ледяную воду. Исследования вели методами микроструктурного, рентгенофазового, рентгеноспектрального анализов, измерением твердости. Исследовали магнитные характеристики ряда сплавов.

Построено изотермическое сечение системы до 33,3 % (ат.) при 600 °C (рис. 5.279). В системе образуется тройное соединение *Z*, имеющее достаточно широкую область гомогенности. Она простирается от 35 до 45 % (ат.) Ru вдоль изоконцентраты 25 % (ат.) Sm. Рассчитанные



периоды решетки равны $a=0,513\pm0,005$, $c=1,668\pm0,005$ нм. Структурный тип соединения $CeNi_3$. Металлиды $SmNi_2$ и $SmRu_2$ в субсолидусной части системы образуют квазибинарный разрез с непрерывной растворимостью. Изучено влияние Ru на температуру перехода в парамагнитное состояние и на магнитную восприимчивость двойных фаз Sm с Ni.

Исследована коррозионная стойкость тройных сплавов в растворах HCl, $H_2SO_4$ и NaOH [340].

*Ru—Th—C.* Использовались Th чистотой 99,61 %, Ru 99,9 %, а также спектрально чистый графит.

Сплавы выплавляли в дуговой печи, в атмосфере аргона, исследовали методами микроструктурного, рентгеновского анализов и рентгеноспектрального микроанализа.

Изучена структура и фазовый состав сплавов. Построено изотермическое сечение системы при 1200 °C. Обнаружены новые тройные фазы $Th_3Ru_4C_5$ с о. ц. к. решеткой, $a=1,078\pm0,1$ нм; $ThRu_3C_{1-x}$ $(0<x<0,1)$. Эта фаза проиндицирована как кубическая типа $Cu_3Au$ с заполненными пустотами ($a=0,421\pm0,2$ нм) и $ThRu_3C_{1,5}$ с неизвестной структурой [578].

*Ru—U—Ti.* Исследовали твердеющие и термически устойчивые сплавы U, легированные 0,05—1 % (по массе) Ru и 0,1—2 % (по массе) Ti [340].

Исследовали коррозионную стойкость урановых сплавов, содержащих 0,25 % (по массе) Ru и 3 % (по массе) Ti в воде при 290 °C [570].

*Ru—U—Zr.* Исследовали твердеющие и термически устойчивые сплавы U с добавками 0,05—1 % (по массе) Ru и 0,1—2 % (по массе) Zr [340].

Изучена коррозионная устойчивость уранового сплава с содержанием 20 % (по массе) Zr и 2 % (по массе) Ru в воде при 260—360 °C при сохранении постоянными кинетики превращения и отвердения при высокой температуре [340].

*Ru—U—V.* Исследовали твердеющие и термически устойчивые урановые сплавы, легированные 0,05—1 % (по массе) Ru и 0,1—2 % (по массе) V [340].

*Ru—U—Nb.* Проводили измерения твердости и электросопротивления, дилатометрические и рентгенографические исследования уранового сплава с содержанием 8 % (по массе) Nb и 0,49 % (по массе) Ru в сравнении с другими тройными сплавами данной системы [340].

*Ru—U—Cr.* Получены твердеющие урановые сплавы с содержанием 0,05—1 % (по массе) Ru и 0,1—2 % (по массе) Cr [340].

*Ru—U—Mo.* Исследовали растворимость Mo в $\gamma$-U при добавке 8 % (ат.) Ru, а также растворимость Mo в соединениях $Ru_4U_3$ и $Ru_3U_2$.

Изучали строение диаграммы состояния Ru—U—Mo в интервале температур 500—800 °C в области составов (Ru+Mo)<8 % (по массе) и при соотношении Ru : Mo=2 : 2,5.

Исследовали влияние переходных элементов Cr, Nb, Re, Ru и Zr на стабилизацию $\gamma$-фазы в сплавах U с Mo.

Проводили микроструктурные исследования ряда сплавов данной системы. Показано, что высокостабильные сплавы получаются при закаливании с низких температур. Введение добавки 2 % (по массе) Ru к сплаву U с 7,5 % (по массе) Mo повышает его коррозионную стойкость в гидротермальных условиях при 260—360 °C [340].

*Ru—U—Co.* В системе при 714 °C и составе 5 % (ат.) Ru, 30 % (ат.) Co и 65 % (ат.) U найдена тройная эвтектика [340].

*Ru—U—Ni.* В системе установлено существование тройных фаз *C*-15 при 33,3 % (ат.) Ru и *C*-14 [579].

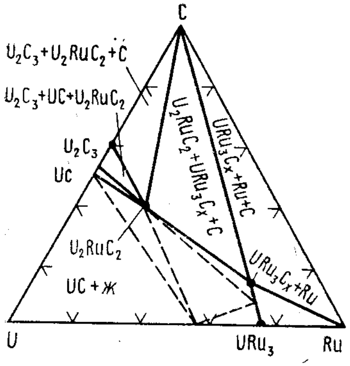



Рис. 5.280. Изотермическое сечение системы Ru—U—C при 1300 °C

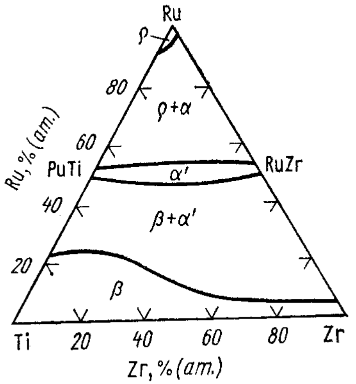



Рис. 5.281. Изотермическое сечение системы Ru—Ti—Zr при 1000 °C

*Ru—U—C*. Образцы 20 различных составов спрессовывали и сплавляли, а затем гомогенизировали в вакууме между 1300 и 1500 °C.

Исследование проводили металлографическим и рентгенографическим (по методу Дебая и Гинье) анализами.

Представлено изотермическое сечение системы при 1300 °C (рис. 5.280).

В системе образуются тройные промежуточные фазы: карбид, возникающий из бинарного соединения UC при увеличении содержания углерода, $URu_3C_x$ и сложный карбид $U_2RuC_2$. Рентгенограмма сложного карбида проиндицирована как тетрагональная объемноцентрированная. При 1300 °C периоды решетки равны $a=0{,}3445\div0{,}3455$, $c=1{,}256\div$ $\div1{,}259$ нм, при более высокой температуре $c=1{,}252$ нм. В кубической гранецентрированной фазе $URu_3$ при 1300 °C могут заполняться октаэдрические пустоты до состава $\sim URu_3C_{0,7}$. Растворимость C в $URu_3$ при 1300 °C составляет 15 % (ат.) [580].

*Ru—Ti—Zr*. Исходными материалами для приготовления сплавов служили: Ru аффинированный 99,82 %, Ti 99,88 %, Zr 99,9 %.

Сплавы готовили в дуговой печи, гомогенизировали при температурах 1500 и 1200 °C. Отжиг под закалку проводили при 1000 °C. Исследование проводили методами микроструктурного, рентгенофазового, термического, локального рентгеноспектрального анализов, измерением твердости, микротвердости, электросопротивления и магнитной восприимчивости.

Установлен характер фазовых равновесий в литом, гомогенизированном и закаленном с 1000 °C состояниях (рис. 5.281). Показано, что разрез между изоструктурными фазами RuTi и RuZr является квазибинарным с неограниченной взаимной растворимостью. Разрез RuTi—RuZr является квазибинарным эвтектического типа. Температура эвтектики равна 1180±20 °C. Состав эвтектики: 20 % (ат.) Ru, 60 % (ат.) Ti, 20 % (ат.) Zr.

Исследована коррозионная стойкость в 10 %-ной HCl сплавов из области тройного твердого раствора [340].

*Ru—Ti—Hf*. Чистота металлов, использованных для приготовления сплавов, составляла: Ru 99,82 %, Ti 99,88 %, Hf 99,2 %.

Сплавы готовили в дуговой печи, гомогенизировали при температурах 1500 и 1200 °C. Отжиг под закалку проводили при 1000 °C. Ис-



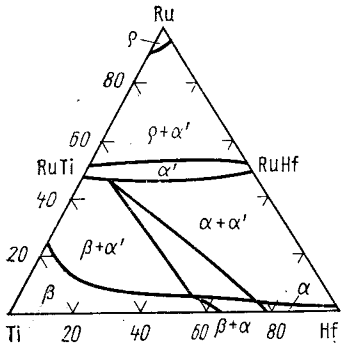



Рис. 5.282. Изотермическое сечение системы Ru—Ti—Hf при 1000 °C

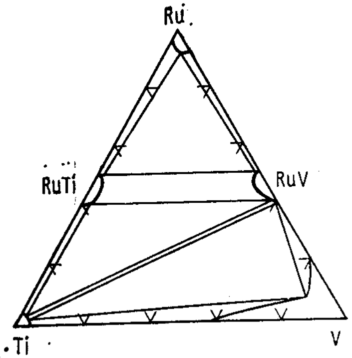



Рис. 5.283. Изотермическое сечение системы Ru—Ti—V при 900 °C

следование выполнено методами микроструктурного, рентгенофазового, термического, локального рентгеноспектрального анализов, измерением твердости, микротвердости, электросопротивления и магнитной восприимчивости.

Установлен характер фазовых равновесий в системе в литом, гомогенизированном и закаленном с 1000 °C состояниях (рис. 5.282). Найдено, что разрез между изоструктурными (типа CsCl) фазами RuTi и RuHf является квазибинарным с неограниченной взаимной растворимостью компонентов. Разрез RuTi—Hf является квазибинарным эвтектического типа. Температура эвтектики 1650±20 °C. Состав эвтектики: 15 % (ат.) Ru, 15 % (ат.) Ti, 70 % (ат.) Hf.

Исследована коррозионная стойкость в 10 %-ной HCl сплавов из области тройного твердого раствора [340].

*Ru—Ti—V*. Чистота металлов, использованных для приготовления сплавов, составляла: Ru 99,82 %, V 99,95 %, Ti 99,95 %.

Сплавы готовили в дуговой печи в атмосфере очищенного гелия. Отжиг проводили в вакууме при 1500 и 900 °C с последующей закалкой в воду. Исследование выполнено методами микроструктурного и рентгенофазового анализов, измерением твердости и микротвердости.

Представлено изотермическое сечение системы при 900 °C (рис. 5.283). Двойные фазы RuV и RuTi образуют при взаимодействии двухфазную область [340].

Установлено, что в сплавах системы Ru—V—Ti образуются метастабильные фазы [581].

Исследована коррозионная стойкость в 10 %-ной HCl однофазных сплавов.

*Ru—Pu—C*. Использовали Pu, содержащий менее 0,2 % примесей, графит марки Е-9 с примесями менее 0,2 %, Ru 99,9 %.

Сплавы получали многократным расплавом в дуговой печи в атмосфере очищенного аргона под давлением $0{,}3\cdot10^6$ Па и отжигали при высоких температурах с последующим охлаждением с печью. Исследование проводили методами химического и рентгеновского анализов, керамографии и микроэлектронной спектроскопии.

Представлен предположительный изотермический разрез системы при 800 °C. Найдено соединение $Ru_3PuC$ (рис. 5.284) [611].

*Ru—Ga—Ge*. Образцы сплавов готовили путем прокаливания соответствующих смесей порошков в эвакуированных кварцевых ампулах.

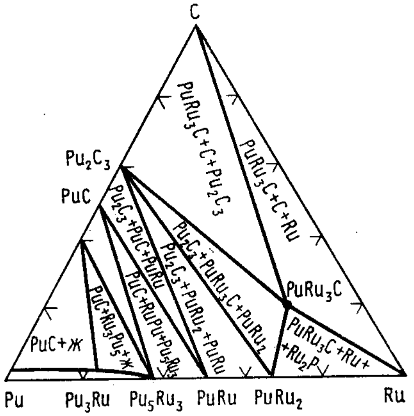



Рис. 5.284. Изотермическое сечение системы Ru—Pu—C при 800 °C

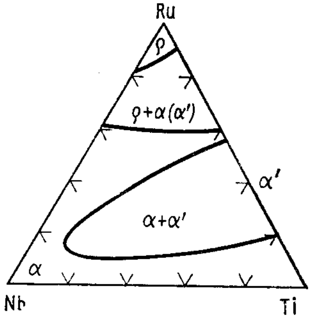



Рис. 5.285. Изотермическое сечение системы Ru—Ti—Nb при 1000 °C

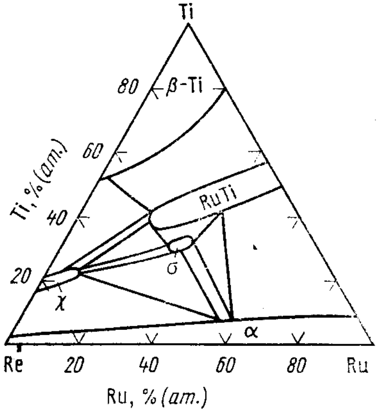



Рис 5.286. Изотермическое сечение системы Ru—Ti—Re при 1000 °C

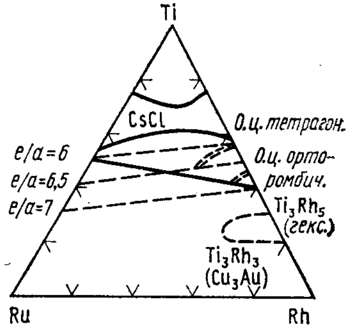



Рис. 5.287. Изотермическое сечение системы Ru—Ti—Rh

После 6-ч обработки при 1000 °C сплавы отжигали в течение 50 ч при 800 °C.

Изучали бинарные и тройные соединения Ru с Ga и Ge. Найдено, что соединение $RuGe_{1,5}$ относится к классу дефектных дигерманидов, соединение $RuGa_2$ (тип $TiSi_2$) свободно от дефектов.

При замещении одной части Ge на Ga получено соединение $Ru(Ga, Ge)_{2-x}$. В области сплавов с атомным соотношением Ga : Ge = =5 : 95 до Ga : Ge = 75 : 25 установлена псевдонепрерывность промежуточных фаз [582].

*Ru—Ti—Nb*. В качестве исходных материалов для приготовления сплавов служили: Ru 99,82 %, Nb 99,6 %, Ti 99,88 %.

Сплавы готовили в дуговой печи, гомогенизировали при 1600 °C и отжигали под закалку при 1050 °C. Исследование выполняли методами



микроструктурного, термического, рентгенофазового, локального рентгеноспектрального анализов, измерением твердости и микротвердости, капельным методом определяли температуру солидуса.

Построены диаграммы фазовых равновесий системы при 1600 и 1050 °C (рис. 5.285). Политермическое сечение от Nb до RuTi квазибинарное эвтектического типа с ограниченной растворимостью компонентов. Разрез с постоянным содержанием 50 % (ат.) Ru квазибинарный с неограниченной растворимостью компонентов [340].

Исследовали влияние Ru на технологические свойства и проводимость сплавов Nb—Ti. Обсуждено влияние концентрации валентных электронов платиновых металлов — добавок на температуру β→α-превращения в сплавах Nb—Ti.

*Ru—Ti—Re*. Исходными материалами для приготовления сплавов служили: Ru 99,82 %, Re 99,86 %, Ti 99,88 %.

Сплавы готовили в дуговой печи, гомогенизировали и закаливали с 1000 °C. Исследование проводили методами микроструктурного, рентгенофазового, локального рентгеноспектрального анализов, измерением твердости и микротвердости. Определяли дефектность кристаллической структуры сплавов, имеющих решетку, с помощью метода гармонического анализа формы дифракционных линий.

Построено изотермическое сечение системы при 1000 °C (рис. 5.286). Обнаружена тройная σ-фаза в области состава: 30 % (ат.) Ru, 32,5 % (ат.) Re, 37,5 % (ат.) Ti. σ-фаза имеет структуру типа β-U. Она обладает большой твердостью и хрупкостью. В тройную систему глубоко проникают фазы $TiRe_{24}$ (χ-фаза) и RuTi.

Измерена магнитная восприимчивость ряда сплавов; исследована коррозионная стойкость сплавов в растворах HCl, $H_2SO_4$, NaOH [340].

*Ru—Ti—Rh*. Построена часть изотермического сечения системы Rh—Ru—Ti. Исследование проводили для рассмотрения вопроса об относительной устойчивости фаз типа CsCl в сплавах переходных металлов.

Структура типа CsCl расположена внутри фазового поля, ограниченного параллельными линиями постоянной электронной концентрации 6*e*/*a*. При более высокой электронной концентрации образуется структура, слегка искаженная тетрагонально, расположенная вдоль линии постоянной электронной концентрации 6,5*e*/*a*. При дальнейшем повышении концентрации электронов появляется орторомбическая структура, *e*/*a*=6,7 (рис. 5.287) [583].

*Ru—Ti—Ir*. Исследование проводили методами микроскопического и рентгеновского анализов; была измерена температура плавления сплавов.

Приведены изотермические разрезы системы при 2000, 1700, 1400 °C [377].

*Ru—Zr—Hf*. Чистота металлов, использованных для приготовления сплавов, составляла: Ru 99,82 %, Zr 99,9 %, Hf 99,2 %.

Сплавы готовили в дуговой печи, гомогенизировали при температурах 1500 и 1200 °C. Отжиг под закалку проводили при 1000 °C. Исследование выполнено методами микроструктурного, рентгенофазового, термического, локального рентгеноспектрального анализов измерением твердости, микротвердости, электросопротивления и магнитной восприимчивости.

Установлен характер фазовых равновесий в системе в литом, гомогенизированном и закаленном с 1000 °C состояниях (рис. 5.288). Найдено, что разрез между изоструктурными (типа CsCl) фазами RuZr и RuHf является квазибинарным с неограниченной взаимной растворимостью компонентов. Разрез RuZr—Hf является квазибинарным эвтекти-

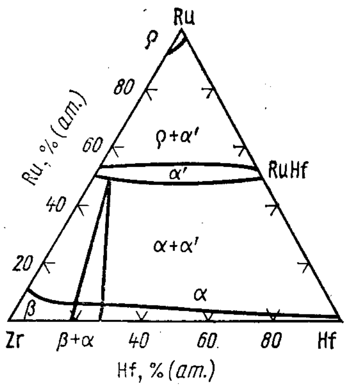



Рис. 5.288. Изотермическое сечение системы Ru—Zr—Hf при 1000 °C

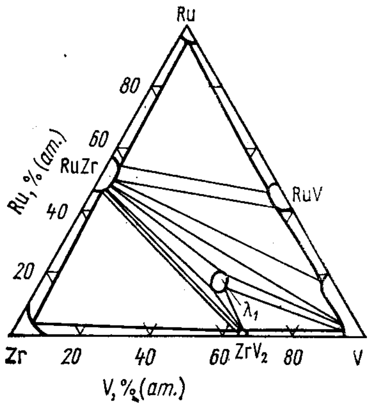



Рис. 5.289. Изотермическое сечение системы Ru—Zr—V

ческого типа. Температура эвтектики 1510±20 °C. Состав эвтектики: 20 % (ат.) Ru, 20 % (ат.) Zr, 60 % (ат.) Hf.

Исследована коррозионная стойкость в 10 %-ной HCl сплавов из области тройного твердого раствора [340].

*Ru—V—Zr*. Чистота металлов, использованных для приготовления сплавов, составляла: Ru 99,82 %, V 99,95 %, Zr 99,9 %.

Сплавы готовили в дуговой печи в атмосфере очищенного гелия. Гомогенизацию проводили в вакууме при 1500 и 990 °C. Закалку проводили в ледяную воду с 900 °C. Исследование выполнено методами микроструктурного, рентгенофазового анализов, измерением твердости и микротвердости.

Построено изотермическое сечение при 900 °C (рис. 5.289). Обнаружено тройное интерметаллическое соединение $ZrRu_{0,5}V_{1,5}$, относящееся к фазам Лавеса типа $MgZn_2$. Фаза имеет гексагональную решетку с периодами $a=0{,}520\div0{,}530$, $c=0{,}840\div0{,}853$ нм, $c/a=1{,}62$. Соединение образуется из жидкого состояния при высоких температурах, расположено на изоконцентрате 33,3 % (ат.) Zr, обладает значительной областью гомогенности. Соединения RuV и RuZr образуют при взаимодействии двухфазную область.

Исследована коррозионная стойкость однофазных сплавов в 10 %-ной HCl [340].

*Ru—Zr—Nb*. В качестве исходных материалов для приготовления сплавов служили: Ru 99,82 %, Nb 99,6 %, Zr 99,9 %.

Сплавы готовили в дуговой печи, гомогенизировали при 1600 °C и отжигали под закалку при 1050 °C (рис. 5.290). Исследование выполнялось методами микроструктурного, термического, рентгенофазового, локального рентгеноспектрального анализов, измерением твердости и микротвердости, капельным методом определяли температуру солидуса.

Построены диаграммы фазовых равновесий в системе при 1600 и 1050 °C. Политермическое сечение от Nb до соединения RuZr квазибинарное эвтектического типа с ограниченной растворимостью компонентов. Разрез между соединениями RuZr и RuNb квазибинарный с неограниченной растворимостью компонентов [340].



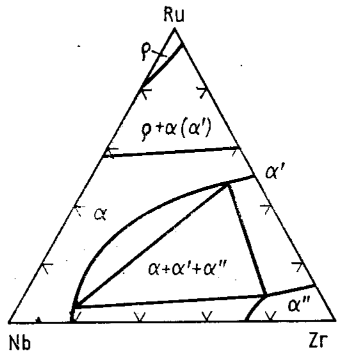



Рис. 5.290. Изотермическое сечение системы Ru—Zr—Nb

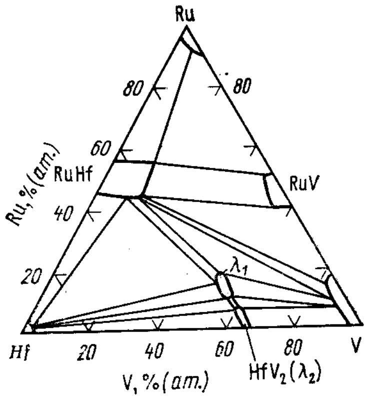



Рис. 5.291. Изотермическое сечение системы Ru—Hf—V при 900 °C

*Ru—Zr—Mo*. Исследовали некоторые сплавы системы Ru—Mo—Zr. Установлено существование фазы RuMoZr со структурой типа CsCl, встречающейся также в системе Ru—O—Mo—Zr [340].

*Ru—Zr—N*. Для получения сплавов использовали порошки Zr ($O_2<1$ %) и нитрида рутения.

Полученную холодным прессованием смесь порошков прокаливали в высоком вакууме $1{,}5\cdot10^{-2}$ Па при 1400—1600 °C.

Получена тройная фаза $Zr_4Ru_2N_x$, структура которой соответствует $Ti_2N$ ($E9_3$) — типу с частично заполненными азотом октаэдрическими пустотами. Октаэдрические пустоты заполнены полностью при $x=1{,}5$ ($Zr_4Ru_2N_{1,5}$). Чаще всего наблюдается заполнение при $x=1$. Период решетки $a=1{,}230$ нм [584].

*Ru—Hf—V*. Чистоты металлов, использованных для приготовления сплавов: Ru 99,82 %, V 99,95 %, Hf 99,92 %.

Сплавы готовили в дуговой печи в атмосфере очищенного гелия. Отжигали в вакууме при 1500 и 900 °C с закалкой в воду. Исследовали методами микроструктурного и рентгенофазового анализов, измерением твердости и микротвердости.

Построено изотермическое сечение системы при 900 °C (рис. 5.291). Обнаружено тройное интерметаллическое соединение $HfRu_{0,3-0,6}V_{1,7-1,4}$ с областью гомогенности, расположенной вдоль изоконцентраты 33,3 % (ат.) Hf. Соединение относится к фазам Лавеса со структурой $MgZn_2$ и периодами $a=0{,}321$, $c=0{,}843$ нм, $c/a=1{,}62$. Установлена квазибинарность разреза RuV—RuHf с ограниченной взаимной растворимостью компонентов.

Исследована коррозионная стойкость однофазных сплавов в 10 %-ной HCl [340].

*Ru—Hf—Nb*. В качестве исходных материалов для приготовления сплавов служили: Ru 99,82 %, Nb 99,6 %, Hf 99,2 %.

Сплавы готовили в дуговой печи, гомогенизировали при 1600 и отжигали при 1050 °C под закалку. Исследование выполняли методами микроструктурного, термического, рентгенофазового, локального рентгеноспектрального анализов, измерением твердости и микротвердости, капельным методом определяли температуру солидуса.

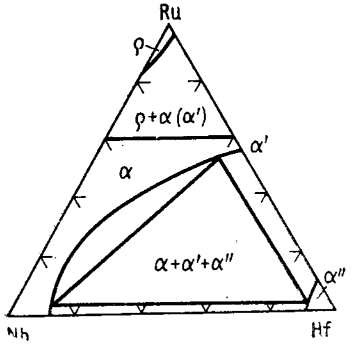



Рис. 5.292. Изотермическое сечение системы Ru—Hf—Nb

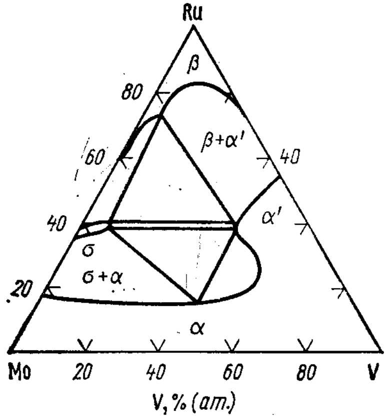



Рис. 5.293. Изотермическое сечение системы Ru—V—Mo при 1500 °С

Построены диаграммы фазовых равновесий в системе при 1600 и 1050 °С (рис. 5.292). Политермическое сечение от Nb до соединения RuHf — квазибинарное эвтектического типа с ограниченной растворимостью компонентов. Разрез между соединениями RuNb и RuHf квазибинарный с неограниченной растворимостью компонентов [340].

*Ru—Hf—Ni.* Исследовалась область диаграммы состояния, в которой обнаружена тройная фаза $Hf_{0,67}Ni_{0,23}Ru_{0,1}$, относящаяся к структурному типу $Fe_3W_3C$, изоморфному $Ti_2Ni$. Период решетки фазы $a = 1,2173 \pm 0,0001$ нм. Соединение обладает сверхпроводящими свойствами. Его $T_К = 1,02$ К [585, 586].

*Ru—Sn—Fe.* Сплав был получен методом порошковой металлургии. С целью изучения системы сверхтонких полей в ферромагнитных сплавах Гейслера исследовали соединение $Ru_2FeSn$ с кубической решеткой, найденное с помощью рентгеноспектрального метода $\theta_C = 593 \pm 5$ К [587].

*Ru—V—Mo.* Исходными материалами для приготовления сплавов служили: Ru 99,92 %, Mo 99,96 %, V 99,9 %.

Сплавы готовили в дуговой печи, термообрабатывали при 1500 и 1000 °С. Исследование проводили методами микроструктурного, рентгенофазового, локального рентгеноспектрального анализов, измерением твердости и микротвердости.

Построены изотермические сечения системы при 1500 и 1000 °С (рис. 5.293). Их строение определяется проникновением в систему областей твердых растворов на основе исходных компонентов и двойных соединений.

Исследована коррозионная стойкость ряда сплавов в растворах соляной и серной кислот.

Измерены сверхпроводящие характеристики сплавов из области σ-фазы [340].

*Ru—V—Fe.* Проводили магнитные исследования сплавов, содержащих 1 % (ат.) Ru, 50—67 % (ат.) V, 33—50 % (ат.) Fe. Установлено, что в широкой концентрационной области локализованный магнитный момент сплавов, содержащих 1 % (ат.) Fe, противоположен данным о чистых Ru и V [588].



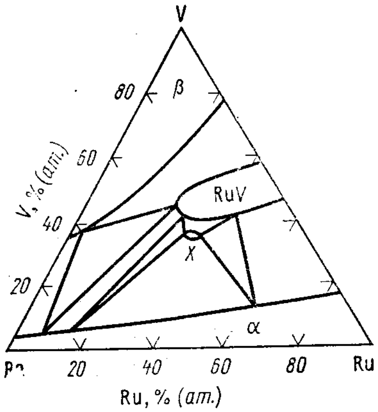



Рис. 5.294. Изотермическое сечение системы Ru—V—Re

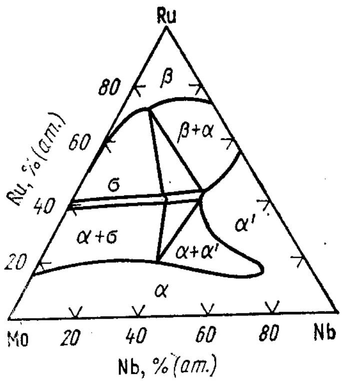



Рис. 5.295. Изотермическое сечение системы Ru—Nb—Mo

*Ru—Nb—Ta.* Для приготовления сплавов использовали: Nb и Ta 99,7 %, Ru 99,91 %.

Сплавы готовили методом дуговой плавки в атмосфере аргона, гомогенизировали при 1500 °С в течение 10 ч и отжигали при 800 °С в кварцевых ампулах в течение 900 ч. Исследование проводили методами микроструктурного и рентгенофазового анализов, измерением твердости и электросопротивления.

Систему изучали по разрезам Ta—NbRu и NbRu—TaRu. Исследование взаимодействия Ta с соединением NbRu показало непрерывную взаимную растворимость компонентов. Твердость отожженных образцов изменяется с образованием пологого максимума. Визуальным наблюдением начала оплавления гомогенизированных образцов определена линия солидуса до 50 % (ат.) Ta.

Исследование сплавов системы NbRu—TaRu подтвердило непрерывную взаимную растворимость соединений. Определена линия солидуса [1].

*Ru—V—Re.* Исходными для приготовления сплавов служили материалы чистотой: Ru 99,82 %, Re 99,86 %, V 99,96 %.

Сплавы готовили в дуговой печи, гомогенизировали и закаливали с 1000 °С. Исследование проводили методами микроструктурного, рентгенофазового и локального рентгеноспектрального анализов, измерением твердости и микротвердости. Методом гармонического анализа формы дифракционных линий определяли дефектность кристаллической структуры сплавов, имеющих о. ц. к. решетку.

Построено изотермическое сечение системы при 1000 °С (рис. 5.294). Обнаружена тройная X-фаза в области составов 35 % (ат.) Re, 32,5 % (ат.) Ru, 32,5 % (ат.) V. Фаза обладает большой твердостью и хрупкостью.

Измерена магнитная восприимчивость ряда сплавов; исследована коррозионная стойкость сплавов системы в растворах HCl, $H_2SO_4$ и NaOH [340].

[1] *Нестерова О. П.* О характере взаимодействия рутения с ниобием и танталом: Автореф. канд. дис. М., 1965.

*Ru—Nb—Mo.* Исходными материалами для приготовления сплавов служили: Ru 99,92 %, Mo 99,96 %, Nb 99,9 %.

Сплавы готовили в дуговой печи, термообрабатывали при 1500 и 1000 °C. Исследование проводили методами микроструктурного, рентгенофазового, локального рентгеноспектрального анализов, измерением твердости и микротвердости.

Построены изотермические сечения системы при 1500 и 1000 °C (рис. 5.295). Их строение определяется проникновением в систему областей твердых растворов на основе исходных компонентов и двойных соединений.

Исследована коррозионная стойкость ряда сплавов в растворах соляной и серной кислот, а также жаростойкость на воздухе при 600 °C. Изучены механические свойства Nb, легированного Ru и Mo. Измерены сверхпроводящие характеристики сплавов в области σ-фазы [340].

*Ru—Nb—Ni.* Исследовали некоторые сплавы этой системы. Для сплава с 67,5 % (ат.) Ni, 10 % (ат.) Ru, остальное Nb найдена неупорядоченная гексагональная структура; $a$=0,2617, $c$=0,4256 нм [340].

*Ru—Nb—N.* На основе экспериментальных данных проведен термодинамический расчет растворимости N в α-твердом растворе систем Nb—Re и Nb—Ru при двухфазном (α+газ) и трехфазном α+β+газ равновесии (где β — $Nb_2N$) [589].

*Ru—Nb—O.* Использовали Nb листовой, содержащий 0,02 % C, 0,03 % $O_2$, 0,03 % N и 0,15 % Ta.

Сплавы Nb с Ru готовили в дуговой печи. Образцы сплавов определенной массы нагревали в кварцевой трубке в вакууме, а затем трубку заполняли кислородом и проводили нагрев до достижения равновесия кислорода в оксидной пленке на поверхности сплава и в насыщенном твердом растворе кислорода в сплаве. После выдержки образцы закаливали. Оксидную пленку удаляли травлением в смеси 5 г $HNO_3$ и 1 г HF. Содержание $O_2$ определяли по методу вакуумного сжигания образца.

Приведен график растворимости $O_2$ в сплавах Nb—Ru при 1000 °C. Растворимость $O_2$ в Nb уменьшается с увеличением содержания Ru и становится примерно равной нулю при 25 % (ат.) Ru [590].

*Ru—Ta—Mo.* Исходными для приготовления сплавов служили материалы чистотой: Ru 99,92 %, Mo 99,96 %, Ta 99,9 %.

Сплавы готовили в дуговой печи, термообрабатывали при 1500 и 1000 °C. Исследование проводили методами микроструктурного, рентгенофазового, локального рентгеноспектрального анализов, измерением твердости и микротвердости.

Построены изотермические сечения системы при 1500 и 1000 °C (рис. 5.296). Их строение определяется проникновением в систему областей твердых растворов на основе исходных компонентов и двойных соединений.

Исследована коррозионная стойкость ряда сплавов в растворах соляной и серной кислот. Измерены сверхпроводящие характеристики сплавов в области σ-фазы [1].

*Ru—Ta—W.* Танталовые сплавы с 10—20 % (ат.) W и 2 % (ат.) Ru при высоких температурах обладают хорошими прочностными свойствами, но малопластичны. Исследовали предел прочности, предел текучести, продольную деформацию и уменьшение поперечного сечения при нормальной температуре, а также между 800 и 1600 °C. Для сплава с 5 % (ат.) W и 2,5 % (ат.) Ru обнаружены при 1950 °C повышение

[1] *Кабанов С. В.* Исследование структуры и свойств сплавов систем молибден—рутений—ванадий (ниобий, тантал): Автореф. канд. дис. М., 1979.



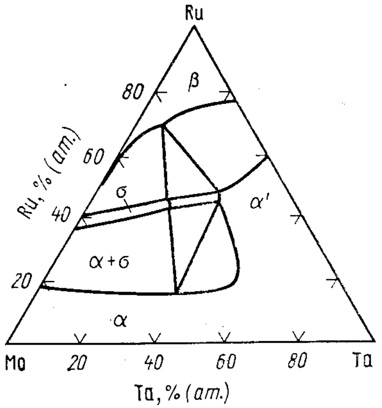



Рис. 5.296. Изотермическое сечение системы Ru—Ta—Mo при 1500 °C

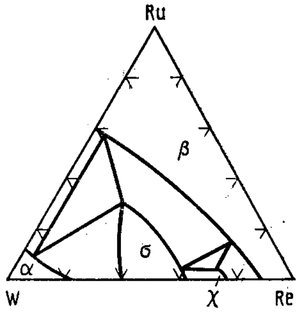



Рис. 5.297. Изотермическое сечение системы Ru—W—Re

прочности по сравнению с чистым Ta и ухудшение пластичных свойств при низких температурах [591].

*Ru—Bi—Se.* Синтезировано соединение RuBiSe типа арсенопирита с моноклинной структурой. Синтез проводили под давлением $4{,}5\cdot10^6$—$4{,}6\cdot10^6$ Па [592].

*Ru—Cr—Mo.* Исследована пластичность сплава 75 Cr—(0—25) Ru—0,25 Mo % (ат.), приготовленного в дуговой печи. Найдено, что пластичность понижается не менее чем на 50 % после прессования на холоду. С ростом содержания в сплаве Mo пластичность также понижается [340].

*Ru—Cr—Co.* Температура перехода из хрупкого в пластичное состояние для сплава 7 Ru—12,8 Co—Cr % (ат.) равна 450 °C [340]. Найдено, что сплавы состава 35,5—36 % (ат.) Ru, 38—38,5 % (ат.) Co и 26 % (ат.) Cr хорошо деформируются и обладают высокой коррозионной стойкостью [340, 593].

*Ru—Mo—B.* Исследовали некоторые сплавы системы. Найдено тройное соединение $Ru_{0,5}Mo_{0,5}B$ со структурой типа FeB и периодами $a$=0,595, $b$=0,303, $c$=0,445 нм. Плотность $7{,}74\cdot10^3$ кг/м$^3$ [340].

*Ru—Mo—C.* Проводили исследование влияния Ru на ковкость поликристаллического Mo, содержащего C. Исследования проводили на рекристаллизованных образцах (проволока диаметром в 1 мм) испытанием на растяжение. Размер зерна был в пределах 0,013—0,3 мм. Измерения проводили при температурах 76, 25 и 100 °C и скорости растяжения от $10^{-4}$ до $10^{-1}$ с$^{-1}$ [594].

*Ru—W—Re.* Диаграмма состояния системы построена во всем концентрационном интервале. Представлен изотермический разрез при 1500 °C (рис. 5.297). Установлена широкая область существования твердых растворов на основе системы Ru—Re и σ-фаза [377].

*Ru—W—Co.* Изучены сплавы с содержанием от 90 % (по массе) W и выше с постоянным соотношением Co : Ru=1,5 : 1. Сплавы имеют трехфазную структуру, они пористы и легки [595].

*Ru—W—Ni.* Получен сплав состава 75 % (по массе) Ru, 5 % (по массе) Ni и 20 % (по массе) W, обладающий большой твердостью и высокой устойчивостью к истиранию, используемый для наконечников перьев.

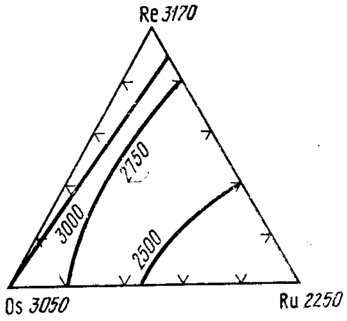



**Рис. 5.298.** Проекция поверхности ликвидуса на концентрационный треугольник системы Ru—Re—Os

Описано получение методом порошковой металлургии двухфазного сплава, обладающего хорошей пластичностью при 1560 °С, состава: 4 % (ат.) Ru, 6 % (ат.) Ni, остальное W [570].

*Ru—W—B*. Исследовали некоторые сплавы системы. Найдено тройное соединение $Ru_{0,5}W_{0,5}B$ со структурой типа FeB и периодами $a=0{,}597$, $b=0{,}303$, $c=0{,}445$ нм [340].

*Ru—Re—Os*. При исследовании были использованы порошки Os и Ru с содержанием примесей: 0,01 % Pt, Ir, Rh, до 0,001 % Al, Pb, Si, Fe, Ni, Cu; порошок Re, содержащий 0,0197 % K, 0,009 % Fe, 0,0082 % Ca, 0,005 % Mo, 0,001 % Al, Ni, Cu, 0,0005 % Na.

Порошки металлов смешивали и спрессовывали в брикеты при давлении $6\cdot10^9$ Па, брикеты спекали в вакууме при 1700 °С для дегазации, а затем плавили в дуговой печи. Исследование проводили методами металлографического и рентгеновского анализов, измерением температуры плавления и твердости.

Приведены изотермы поверхности солидуса системы (рис. 5.298). Компоненты образуют непрерывный ряд жидких и твердых растворов. Все сплавы имеют гексагональную кристаллическую решетку. Твердость тройных сплавов возрастает по мере уменьшения содержания Re в сплавах. Максимальная твердость 700 МН/м² обнаружена у сплава, содержащего 60 % (ат.) Os, 20 % (ат.) Re, 20 % (ат.) Ru [596].

*Ru—Fe—Co*. Исходными материалами для приготовления сплавов служили: Ru 99,96 %, Fe и Co 99,98 %.

Сплавы готовили в дуговой печи в инертной атмосфере, термообрабатывали при 1200 и 1000 °С с последующей закалкой, исследовали методами микроструктурного, рентгенофазового и термического анализов, измерением твердости и микротвердости.

Построены изотермические сечения системы при 1200 и 1000 °С и дан общий вид строения тройной диаграммы. Система содержит обширные области твердых растворов на основе исходных компонентов. С помощью метода математического планирования эксперимента построены поверхности и изопараметрические линии периодов решетки тройного твердого раствора на основе Ru.

Проведено измерение магнитных характеристик сплавов (магнитной восприимчивости и точек Кюри) и исследована коррозионная стойкость однофазных сплавов в 11 %-ном растворе HCl [340].

*Ru—Fe—Ni*. Исходными материалами для приготовления сплавов служили: Ru 99,96 %, Fe и Ni 99,98 %.

Сплавы готовили в дуговой печи в инертной атмосфере, термообрабатывали при 1200 и 1000 °С с последующей закалкой, исследовали методами микроструктурного, рентгенофазового и термического анализов, измерением твердости и микротвердости.

Построены изотермические сечения системы при 1200 и 1000 °С и дан общий вид тройной диаграммы. Система содержит обширные области твердых растворов на основе исходных компонентов. С помощью метода математического планирования эксперимента построены поверхности и изопараметрические линии периодов решетки тройного твердого раствора на основе Ru.



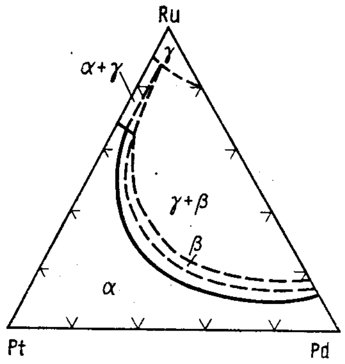



Рис. 5.299. Изотермическое сечение системы Ru—Pd—Pt

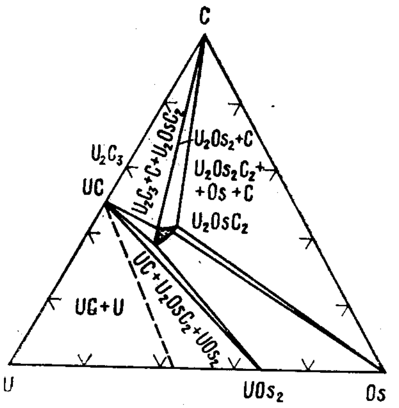



Рис. 5.300. Изотермическое сечение системы Os—U—C

Проведено измерение магнитных характеристик сплавов (магнитной восприимчивости и точек Кюри) и исследована коррозионная стойкость однофазных сплавов в 11 %-ном растворе HCl [340].

*Ru—Fe—Pd*. Исследовано влияние давления на магнитную восприимчивость сплавов Ru и Pd с Fe [597].

*Ru—Co—Ni*. Исходными материалами для приготовления сплавов служили: Ru 99,96 %, Co и Ni 99,98 %.

Сплавы готовили в дуговой печи в инертной атмосфере, термообрабатывали при 1200 и 1000 °С с последующей закалкой, исследовали методами микроструктурного, рентгенофазового и термического анализов, измерением твердости и микротвердости.

Построены изотермические сечения системы при 1200 и 1000 °С и дан общий вид тройной диаграммы. Система содержит обширные области твердых растворов на основе исходных компонентов. С помощью метода математического планирования эксперимента построены поверхности и изопараметрические линии периодов решетки тройного твердого раствора на основе Ru.

Проведено измерение магнитных характеристик сплавов и исследована коррозионная стойкость однофазных сплавов в 11 %-ном растворе HCl [340].

*Ru—Pd—Pt*. Сплавы готовили с содержанием компонентов, соответствующим разрезам, параллельным стороне Pt—Pd, с постоянным содержанием 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 и 80 % Ru. Сплавы исследовали после закалки 1400 °С и после отжига методом микроструктурного анализа, измерением твердости, электросопротивления, температурного коэффициента электросопротивления и т. э. д. с.

Диаграмма состояния представлена в виде изотермических сечений при 1400 °С и при комнатной температуре (рис. 5.299)[1].

*Ru—Pd—Pt*. Исследование отожженных при 1400 °С сплавов методами микроструктурного, рентгенофазового и локального рентгеноспектрального анализов, измерением твердости и микротвердости пока-

[1] *Полякова Р. С.* Диаграммы состояния систем палладий—рутений и платина—палладий—рутений: Автореф. канд. дис. М., 1956.

зало, что изотермическое сечение при 1400 °C характеризуется простым замыканием двухфазных областей систем Pd—Ru и Pt—Ru [598].

*Ru—Rh—Ir.* Методами микроструктурного, рентгенофазового, локального рентгеноспектрального анализов, измерением твердости и микротвердости построено изотермическое сечение системы при 1400 °C. Границы фазовых областей представлены графическим и аналитическим методами [598].

*Ru—Rh—Pd.* Методами микроструктурного, рентгенофазового, локального рентгеноспектрального анализов, измерением твердости и микротвердости построено изотермическое сечение системы при 1400 °C. Границы фазовых областей представлены графическим и аналитическим методами [598].

*Ru—Rh—Pt.* Методами микроструктурного, рентгенофазового, локального рентгеноспектрального анализов, измерением твердости и микротвердости построено изотермическое сечение системы при 1400 °C. Границы фазовых областей представлены в графическом и аналитическом видах [598].

*Ru—Pt—Ir.* Методами микроструктурного, рентгенофазового, локального рентгеноспектрального анализов, измерением твердости и микротвердости построено изотермическое сечение системы при 1400 °C. Границы фазовых областей представлены графическим и аналитическим способами [598].

*Os—La—B.* Исследовано соединение $LaOs_4B_4$ со структурой типа $NdCo_4B_4$ [599].

*Os—Ce—B.* Исследовано соединение $CeOs_4B_4$ со структурой типа $NdCo_4B_4$ [599].

*Os—Pr—B.* Исследовано соединение $PrOs_4B_4$ со структурой типа $NdCo_4B_4$ [599].

*Os—Nd—B.* Исследовано соединение $NdOs_4B_4$ со структурой типа $NdCo_4B_4$ [599].

*Os—Sm—B.* Исследовано соединение $SmOs_4B_4$ со структурой типа $NdCo_4B_4$ [599].

*Os—U—C.* Для приготовления сплавов использовали UC, содержащий 4,77 % C, 0,04 % $O_2$, <0,001 % $N_2$, урановую стружку с 0,12 % $O_2$, 0,012 % $N_2$, 0,0053 % C, Os 99,9 %, спектрально чистый графит.

Пятнадцать образцов различного состава готовили из компонентов прессованием вхолостую с последующим расплавлением в дуговой печи в атмосфере аргона, а затем гомогенизировали при 1500 °C в высоком вакууме. Исследование проводили методами рентгеновского и микроскопического анализов.

Представлен изотермический разрез системы при 1500 °C (рис. 5.300). При составе 40 % (ат.) U, 20 % (ат.) Os и 40 % (ат.) C найдено соединение $U_2OsC_2$, имеющее тетрагональную решетку с периодами $a=0{,}3461\pm0{,}2$, $c=1{,}259\pm0{,}3$ нм. В трехфазной области $U_2OsC_2+Os+C$ найдено отклонение от тетрагональной симметрии, выражающееся в орторомбическом искажении ($a=0{,}3526$, $c=1{,}2641$ нм) [600].

*Os—Mo—W.* Были использованы: W с содержанием примесей 0,002 % Fe, 0,001 % Al; (0,001—0,002) % Si, 0,001 % (Mg+Cu), (0,001—0,002) % Mo, 0,0005 % $O_2$, 0,0005 % $N_2$, 0,0005 % $H_2$, (0,002—0,004) C; Mo с содержанием примесей 0,01 % Cr, 0,001 % Fe, 0,003 % Al, 0,005 % Mg, 0,003 % Cu, 0,005 Mn, 0,008 % Si; Os чистотой 99,99 %.

Сплавы готовили в дуговой печи с вольфрамовым электродом, гомогенизировали в высокочастотной печи при температурах, близких к солидусу, закаливали в жидком олове.

Построено изотермическое сечение системы при 2375 °C (рис. 5.301). В системе существуют широкие области твердых растворов на основе



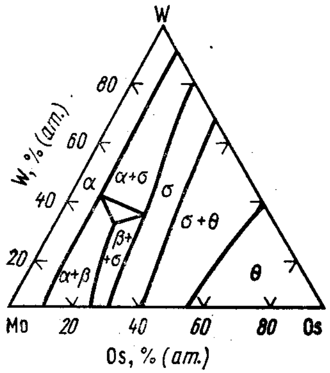



Рис. 5.301. Изотермическое сечение системы Os—Mo—W

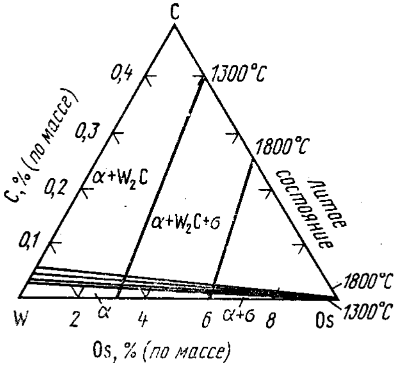



Рис. 5.302. Изотермическое сечение системы Os—W—C

компонентов и σ-фазы. Приведены также изотермы при 2000 и 1600 °C. При этих температурах в тройную систему распространяются области, содержащие двойное соединение $Mo_3Os$ [601].

*Os—Mo—B.* В системе исследовано соединение $Os_{23}Mo_{10}B_{67}$ со структурой типа $ReB_2$ и периодами решетки $a=0{,}290$, $c=0{,}744$ нм, $c/a=2{,}55$. Плотность $11{,}15\cdot10^3$ кг/м³ [9].

*Os—W—Re.* В системе были исследованы свойства тройных сплавов 5W—(0—3)Re—Os и 26W—(0—11)Re—Os. Сплавы W — 5 % Re и W — 26 % Re, содержащие до 1,7 % Os, имеют однофазную структуру α-твердого раствора. Сплавы W—26 % Re, содержащие >1,7 % Os, имеют двухфазную (α+σ)-структуру. Эти сплавы подвержены термическому старению и деформационному двойникованию при комнатной температуре [9].

*Os—W—B.* В системе исследовано соединение $Os_{23}W_{10}B_{67}$ со структурой типа $ReB_2$ и периодами решетки $a=0{,}291$, $c=0{,}749$ нм, $c/a=2{,}575$. Плотность 12670 кг/м³ [377].

*Os—W—C.* При проведении работы использовали: W монокристаллический плазменной плавки с содержанием примесей 0,002 % C, 0,0001 % $H_2$, 0,001 % $O_2$; W металлокерамический; Os чистотой 99,95 %.

Сплавы готовили в дуговой печи в атмосфере очищенного аргона. Углерод вводили в виде WC. Сплавы исследовали в литом состоянии после закалки и отжига при 1800 °C 50 ч и 1300 °C 150 ч. Исследования проводили методами микроструктурного и рентгенофазового анализов, измерением твердости и микротвердости.

Построены изотермические сечения системы при 1800 и 1300 °C (рис. 5.302) — вольфрамовый угол с изотермами растворимости C и Os в W [602].

*Rh—Ag—Dy.* Исходными для приготовления сплавов служили металлы следующей чистоты: Ag 99,9 %, Rh 99,96 %, Dy 99,7 %.

Сплавы готовили в дуговой печи в атмосфере очищенного гелия, гомогенизировали при 600 °C и закаливали в воде. Исследование выполняли методами микроструктурного, рентгенофазового, локального рентгеноспектрального анализов, измерением твердости и микротвердости.

Представлено изотермическое сечение системы при 600 °C (рис. 5.303). Обнаружена новая тройная фаза *F* при составе 49Ag—26Rh—

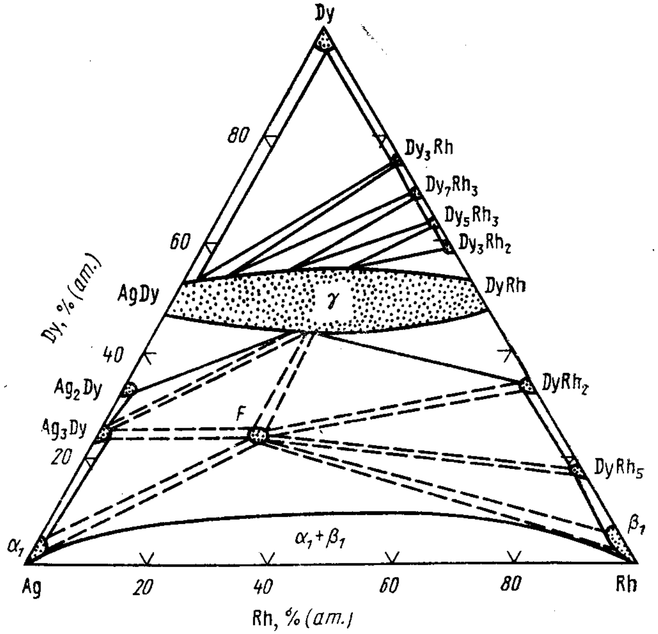



Рис. 5.303. Изотермическое сечение системы Rh—Ag—Dy при 600 °C

25Dy, % (ат.). Соединения AgDy и RhDy, имеющие кристаллическую структуру типа CsCl, образуют квазибинарный разрез с неограниченной взаимной растворимостью. При содержании в сплавах менее 10 % (ат.) Dy отмечено наличие несмешиваемости компонентов [603].

*Rh—Ag—Pd.* При приготовлении сплавов использовали Pd, Rh и Ag, содержащие не более 0,01 % примесей.

Сплавы готовили расплавлением в высокочастотной печи в корундизовых тиглях под слоем плавленой буры, отжигали при температурах 1200 °C (из областей, богатых Rh и Pd) и 800 °C. Время выдержки под закалку в воду составило 24 ч. Исследование проводили методами микроструктурного анализа, измерением твердости, временного сопротивления на разрыв, удлинения, удельного электросопротивления, температурного коэффициента электросопротивления и интегральной т. э. д. с.

Приведена фазовая диаграмма равновесия системы (рис. 5.304) [266].

*Rh—Au—Pd.* Металлическое Au, полученное восстановлением этиловым спиртом, аффинированные Pd и Rh, содержащие 0,01 % примесей.

Сплавы приготовляли расплавлением в высокочастотной печи в корундизовых тиглях под слоем плавленой буры. Исследование проводили методами микроструктурного анализа, измерением твердости, механических и электрических свойств.

Построена диаграмма равновесия системы. Система характеризуется широкой областью несмешиваемости в жидком состоянии, расположенной в золотом углу концентрационного треугольника (рис. 5.305).



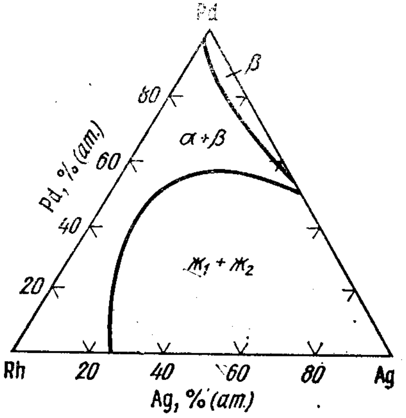



Рис. 5.304. Изотермическое сечение системы Rh—Ag—Pd

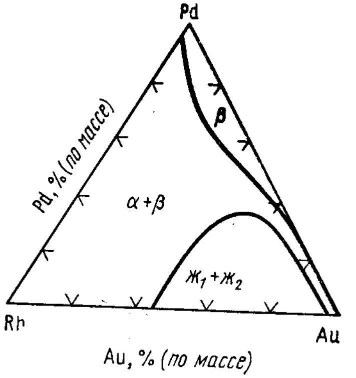



Рис. 5.305. Изотермическое сечение системы Rh—Au—Pd

При легировании сплавов Pd—Au до 1 % Rh наблюдается значительное их упрочнение [604].

*Rh—Au—Pt.* При исследовании использовали металлы высокой чистоты.

Сплавы изготовляли в дуговой печи с вольфрамовым электродом. Исследование выполняли методами микроструктурного, рентгеновского и термического анализов. Сплавы отжигали при 600—800 °C в течение 36000 ч.

Построен изотермический разрез системы при 800 °C. Области существования тройных твердых растворов на основе Au и двойных сплавов Rh—Pt весьма узки [605].

*Rh—Al—Nb.* Исследование системы проводили методом рентгеновского анализа.

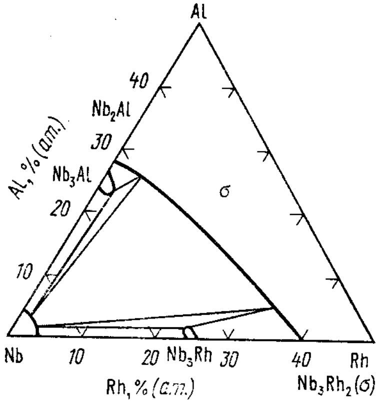



**Рис. 5.306.** Изотермическое сечение системы Rh—Al—Nb при 925 °C

Построен изотермический разрез системы при 925 °C (рис. 5.306). Периоды решетки σ-фазы возрастают от $a=0{,}977$, $c=0{,}505$ нм, $c/a=0{,}517$ для $Nb_3Rh_2$ до $a=0{,}985$, $c=0{,}516$ нм, $c/a=0{,}524$ для сплава $Nb_{25}Rh_{10}Al_{25}$ [606].

*Rh—Sc—B.* Сплавы получали методом дуговой плавки и гомогенизировали при 1300 °C. Определен период решетки фазы $ScRh_3B_{1-x}$ со структурой перовскита, равный 0,407 нм [607].

*Rh—Sc—C.* Сплавы получали методом дуговой плавки и гомогенизировали при 1300 °C. Определен период решетки фазы $ScRh_3C_{1-x}$ со структурой перовскита, равный 0,401 нм [607].

*Rh—Sc—Si.* Образцы плавили в дуговой печи в атмосфере аргона при давлении $10^6$ Па. Потери составляли менее 1 %. Образцы в квар-

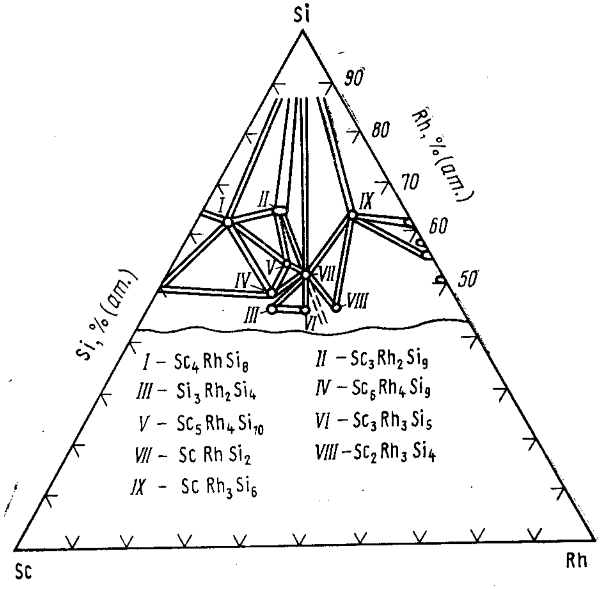



Рис. 5.307. Изотермическое сечение системы Rh—Sc—Si

цевых ампулах подвергали закалке в воду. Исследование проводили методами рентгенофазового, микроструктурного и локального рентгеноспектрального анализов, измерением сверхпроводимости.

Построена частная диаграмма состояния системы при 1000 °С (рис. 5.307). Найдены тройные интерметаллические соединения: $Rh_4Si_{10}Sc_5$ с тетрагональной решеткой и периодами $a=1{,}233$, $c=0{,}403$ нм, а также $RhSi_2Sc$, имеющее орторомбическую решетку с периодами $a=0{,}630$, $b=0{,}954$, $c=0{,}403$ нм [609].

*Rh—Th—C.* Использовали: Th, содержащий 0,3 % O, 0,09 % N; Rh 99,9 %, а также спектрально чистый графит.

Сплавы готовили в дуговой печи в атмосфере аргона, исследовали с помощью методов микроструктурного и рентгеновского анализов и рентгеноспектрального микроанализа.

Изучена структура и фазовый состав сплавов. Построено изотермическое сечение системы при 1200 °С. Обнаружено тройное соединение $Rh_3ThC_{0,3}$ с неизвестной структурой [578].

*Rh—U—C.* В работе использовали: U, содержащий 0,012 % O, 0,012 % N, 0,0053 % C; Rh чистотой более 99,9 %, UC с 4,47 % C; 0,04 % O и 0,001 % N; спектрально чистый графит.

Сплавы готовили в дуговой печи в инертной среде, отжигали в вакууме при 1500 и 1300 °С в течение 68 и 63 ч соответственно. Исследовали методами микроструктурного и рентгеновского анализов.

Построено изотермическое сечение системы при 1300 °С, найдена тройная фаза $U_2RhC_2$ (рис. 5.308) [610].

*Rh—Pu—C.* Для проведения исследования использовали Pu, содержащий менее 0,2 % примесей, графит марки ЕУ-9 с примесями менее 0,2 %, Rh 99,9 %.



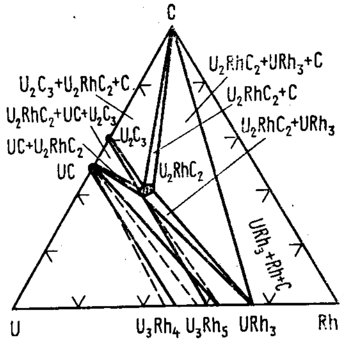



Рис. 5.308. Изотермическое сечение системы Rh—U—C

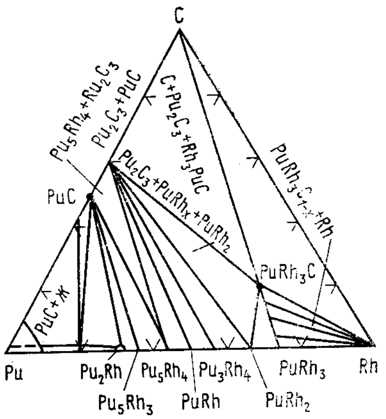



Рис. 5.309. Изотермическое сечение системы Rh—Pu—C

Сплавы получали многократным расплавлением в дуговой печи в атмосфере очищенного аргона под давлением $3 \cdot 10^6$ Па и отжигали при температурах между 800 и 1250 °С с последующим охлаждением с печью. Исследование сплавов проводили методами химического и рентгеновского анализов, керамографии и микроэлектронной спектроскопии.

Представлен предположительный изотермический разрез системы при 800 °С. Найдено соединение $PuRh_3C$ с периодом решетки $a=0{,}4098$ нм (рис. 5.309) [611].

*Rh—Zr—Pd.* Рентгенографическим исследованием порошковых рентгенограмм, снятых в $CuK_\alpha$-излучении, изучены сплавы квазибинарной системы $Pd_3Zr$—$Rh_3Zr$. Наблюдается ряд промежуточных фаз с многослойной г. п. у. структурой при переходе от г. п. у. структуры $Pd_3Zr$ (типа $Ni_3Ti$) к структуре $Cu_3Au$ в $Rh_3Zr$. Эти фазы представляют собой 7-, 8-, 9-, 10- и 12-слойные упаковки, параллельные оси <0001>. Предполагают, что стабильность многослойных фаз в системе $Pd_3Zr$—$Rh_3Zr$ определяется электронной концентрацией и 4-, 6-, 8-, 9-, 10- и 21-слойным г. п. у структурам должны соответствовать $e/a=5/4$, 7/6, 11/8, 12/9, 13/10, 30/12 соответственно [377].

*Rh—Zr—O.* Для приготовления сплавов использовали оксид циркония $ZrO_2$.

Сплавы приготавливали расплавлением в дуговой печи. Исследовали методами микроскопического и рентгеновского анализов и измерением плотности.

Построено изотермическое сечение системы при 950 °С с границами фазы типа $Ti_2Ni$ (ε) (рис. 5.310). σ-фаза имеет кубическую решетку с параметром: $a=1{,}2412 \pm 0{,}0002$ нм для сплава с 61 % (ат.) Zr, 28,5 % (ат.) Rh и 10,5 % (ат.) O и $a=1{,}2470 \pm 0{,}0001$ нм для сплава с 64 % (ат.) Zr, 26,6 % (ат.) Rh и 9,5 % (ат.) O. Плотность фазы для сплава с 63 % (ат.) Zr, 27 % (ат.) Rh и 10 % (ат.) O составляет 7930 кг/м³ [585].

*Rh—V—Co.* В системе обнаружено образование непрерывного ряда твердых растворов между двойными соединениями $V_3Co$ и $V_3Rh$, обладающими структурой типа $Cr_3Si$. Периоды кристаллической решетки

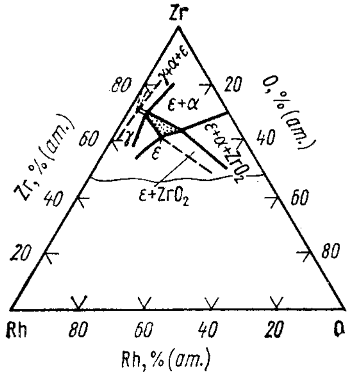



Рис. 5.310. Изотермическое сечение системы Rh—Zr—O при 950 °С

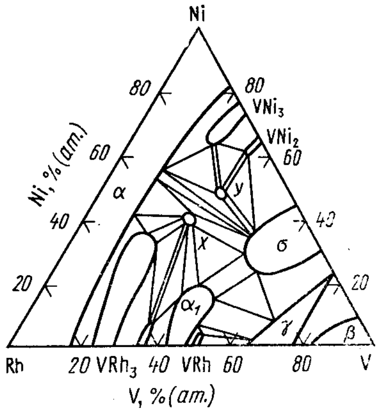



Рис. 5.311. Изотермическое сечение системы Rh—V—Ni при 900 °С

увеличиваются по мере увеличения содержания Rh в сплавах [377].

*Rh—V—Ni.* Исходными материалами для приготовления сплавов служили: Ni, V и Rh чистотой 99,9 %.

Сплавы готовили в дуговой печи в атмосфере гелия. Для приведения в равновесное состояние сплавы подвергали термообработке при температурах 900—1200 и 1300—1500 °С. Исследование проводили методами микроструктурного, рентгенофазового, термического и локального рентгеноспектрального анализов, измерением твердости и микротвердости. Были измерены удельное электросопротивление, магнитные и коррозионные свойства сплавов.

Построено изотермическое сечение системы при 900 °С (рис. 5.311). Двойные фазы $VRh_3$, $\alpha_1$ и $\sigma$, имеющие широкие области гомогенности, глубоко проникают в тройную систему. Изоструктурные соединения $V_3Rh$ и $V_3Ni$, имеющие решетку типа $Cr_3Si$, образуют непрерывный ряд твердых растворов. В системе образуются новые тройные соединения: $x$ при эквиатомном соотношении компонентов и $y$ при соотношении Rh : V : Ni = 1 : 2 : 2 [1].

*Rh—Sb—Mn.* Сплавы выплавляли в откаченных кварцевых ампулах при 1150—1350 °С, отжигали при 700—1000 °С и охлаждали со скоростью 100 град/ч.

Исследование проводили на 29 сплавах системы с помощью рентгенографического и магнитометрического методов.

Сплавы от $RhMn_{0,6}Sb_{0,34}$ до $RhMn_{0,55}Sb_{0,45}$ имеют кристаллическую структуру с г. ц. т. решеткой типа $L1_0$.

Сплав $RhMn_{0,55}Sb_{0,45}$ имеет намагниченность насыщения $4,11 \times 10^4$ А/м при 0 К (экстраполированная величина); магнитный момент 3,2μ в /на атом Mn, $\theta_K = 330$ К и парамагнитную $\theta_K = 286$ К [613].

*Rh—Bi—Ni.* В системе Ni и Rh образуют с Bi ограниченные твердые растворы (рис. 5.312). Растворимость Ni в $RhBi_4$ и $RhBi_2$ мала и твердые растворы на их основе в тройной системе не образуются. Область твердого раствора $RhBi_3$ и $NiBi_3$ не превышает 65 % (по массе)

[1] *Аксенова О. В.* Физико-химическое исследование взаимодействия родия с ванадием и никелем: Автореф. канд. дис. М., 1978.



$RhBi_3$. При охлаждении из жидкого состояния метастабильные сплавы разреза $RhBi_3$—$NiBi_3$ образуют непрерывный ряд твердых растворов [614].

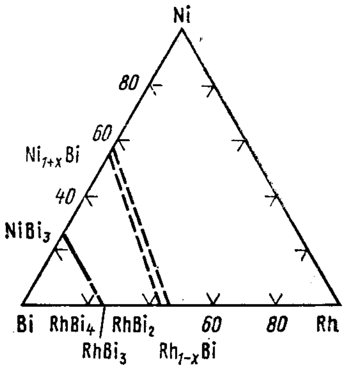



Рис. 5.312. Изотермическое сечение системы Rh—Bi—Ni при 200 °С

*Rh—Fe—Ni.* Исследована компенсация магнитного момента [$^{57}Fe$] в сплавах $Ni_xRh_{1-x}(Fe)$ с применением метода Мессбауэровской спектроскопии [615].

*Rh—Fe—Pd.* Исследована зависимость парамагнитной восприимчивости, эффективного магнитного момента, температуры магнитного упорядочения от восприимчивости матрицы и концентрации примесей. Матрицы $Pd_{1-y}Rh_y$ обладают усиленным взаимодействием. По данным о зависимости температуры магнитного упорядочения от восприимчивости матрицы и момента насыщения на один атом железа рассчитаны коэффициент молекулярного поля и константа обменного взаимодействия [616].

*Rh—Ir—Pd.* Методами микроструктурного, рентгенофазового, локального рентгеноспектрального анализов, измерением твердости и микротвердости исследованы сплавы системы и построено изотермическое сечение при 1400 °С [598].

*Rh—Pd—Pt.* Сплавы системы исследовали методами микроструктурного анализа, измерением твердости, электросопротивления, т. э. д. с. и временного сопротивления разрыву.

Установлено, что сплавы Pd—Pt—Rh кристаллизуются с образованием непрерывных рядов твердых растворов.

Легирование сплавов Pd—Pt—Rh сопровождается их значительным упрочнением [9]. Установлена стабильность т. э. д. с. сплавов после нагревов до 1200 и 1400 °С.

Методами микроструктурного и рентгенофазового анализов сплавов, отожженных при 1400 °С, установлена непрерывная взаимная растворимость компонентов [598].

Другие известные данные о системах, содержащих родий, касающиеся образования в них соединений, приведены в табл. 5.40.

*Ir—Ag—Pd.* В работе использовали: Ir, содержащий до 0,01 % примесей, Pd чистотой 99,99 %, Ag после двойного аффинажа.

Сплавы готовили расплавлением в высокочастотной печи в корундовых тиглях под слоем буры. Прокатывали с нагревом 1000—1200 °С и без нагрева. Отжигали при 800 °С в течение 200 ч и закаливали с 1000 °С в воде. Исследование проводили методом микроскопического анализа, измерения твердости, прочности, удлинения, удельного электросопротивления и т. э. д. с.

Построена диаграмма до 50 % Pd. Область несмешиваемости в жидком состоянии проходит от стороны Ir—Ag до разреза с постоянным содержанием 70 % (ат.) Pd [617].

*Ir—Au—Pd.* Систему исследовали методами микроструктурного анализа, измерением механических, электрических и термоэлектрических свойств.

Представлена фазовая диаграмма системы. Область твердых растворов невелика. Система характеризуется широкой областью расслое-

ТАБЛИЦА 5.40

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СОЕДИНЕНИЙ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В СИСТЕМАХ С РОДИЕМ [9, 612]

| Система | Соединение | Тип структуры | Параметры решетки, нм | V, нм³ |
|---|---|---|---|---|
| Rh—Y—Sn | RhSnY | $Fe_2P$ | $a=0{,}754$, $c=0{,}377$, $c/a=0{,}50$ | 0,06189 |
| Rh—Sm—Sn | RhSnSm | $Fe_2P$ | $a=0{,}746$, $c=0{,}398$, $c/a=0{,}53$ | 0,06888 |
| Rh—Gd—Sn | RhSnGd | $Fe_2P$ | $a=0{,}752$, $c=0{,}386$, $c/a=0{,}51$ | 0,06316 |
| Rh—Tb—Sn | RhSnTb | $Fe_2P$ | $a=0{,}754$, $c=0{,}379$, $c/a=0{,}50$ | 0,06223 |
| Rh—Dy—Sn | RhSnDy | $Fe_2P$ | $a=0{,}752$, $c=0{,}377$, $c/a=0{,}50$ | 0,06172 |
| Rh—Ho—Sn | RhSnHo | $Fe_2P$ | $a=0{,}752$, $c=0{,}374$, $c/a=0{,}49$ | 0,06130 |
| Rh—Er—Sn | RhSnEr | $Fe_2P$ | $a=0{,}751$, $c=0{,}373$, $c/a=0{,}49$ | 0,06088 |
| Rh—Tm—Sn | RhSnTm | $Fe_2P$ | $a=0{,}753$, $c=0{,}369$, $c/a=0{,}49$ | 0,06045 |
| Rh—Yb—Sn | RhYbSn | $Fe_2P$ | $a=0{,}752$, $c=0{,}367$, $c/a=0{,}49$ | 0,05998 |
| Rh—Lu—Sn | RhSnLu | $Fe_2P$ | $a=0{,}752$, $c=0{,}364$, $c/a=0{,}48$ | 0,05967 |
| Rh—As—S | $Rh_{33}As_{33}S_{34}$ | $FeS_2$ (B) | $a=0{,}575$ | — |
| | $Rh_{33}As_{12}S_{55}$ | $FeS_2$ (B) | $a=0{,}572$ | — |
| Rh—As—Se | $Rh_{33}As_{33}Se_{34}$ | $FeS_2$ (B) | $a=0{,}593$ | — |
| | $Rh_{33}As_{34}Se_{43}$ | $FeS_2$ (B) | $a=0{,}594$ | — |
| | $Rh_{33}As_{33}Se_{34}$ | $FeS_2$ (B) | $a=0{,}593$ | — |
| | $Rh_{33}As_{12}Se_{55}$ | $FeS_2$ (B) | $a=0{,}595$ | — |
| Rh—Sb—Te | $Rh_{33}Sb_{33}Te_{34}$ | $FeS_2$ (B) | $a=0{,}639$ | — |
| | $Rh_{33}Sb_{24}Te_{43}$ | $FeS_2$ (B) | $a=0{,}645$ | — |
| | $Rh_{33}Sb_{12}Te_{55}$ | $FeS_2$ (B) | $a=0{,}639$ | — |
| Rh—Bi—Te | $Rh_{33}Bi_{33}Te_{34}$ | $FeS_2$ (B) | $a=0{,}650$ | — |
| | $Rh_{33}Bi_{24}Te_{43}$ | $FeS_2$ (B) | $a=0{,}645$ | — |
| | $Rh_{33}Bi_{12}Te_{55}$ | $FeS_2$ (B) | $a=0{,}645$ | — |

ния в жидком состоянии. Область разрыва растворимости в жидком состоянии от стороны Au—Ir простирается до разреза с постоянным содержанием 70 % (по массе) Pd.

Исследовано влияние 1—2 % Ir на микроструктуру, прочность и электросопротивление сплавов Pd—Au [266].

*Ir—Al—Nb.* Смесь порошков Nb, Al и Ir сплавляли в дуговой печи в атмосфере аргона. Сплавы измельчали и отжигали при 1100 °С, а затем выдерживали при 1500 °С несколько часов в вакууме.

Рентгеновским методом исследовано фазовое равновесие в области состава 55—100 % (ат.) Nb; содержание Ir и Al от 0 до 45 % (ат.) каждого [618]. Изучен изотермический разрез системы при 1100 °С в области 30—50 % (ат.) Nb (рис. 5.313). Исследование проводили на порошковых образцах и отдельных монокристаллических фрагментах



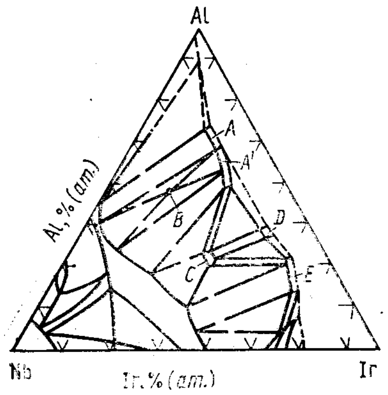



Рис. 5.313. Изотермическое сечение системы Ir—Al—Nb

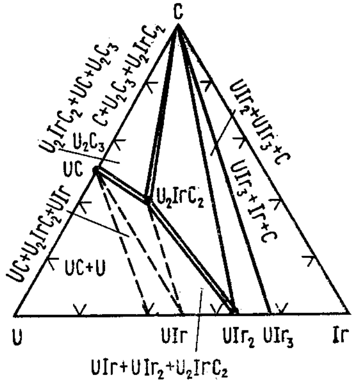



Рис. 5.314. Изотермическое сечение системы Ir—U—C

по методу Вейсенберга для определения симметрии и предварительной оценки периодов решетки фаз *A*, *A'*, *B*, *C*, *D*, *E*. Приведены сведения о составе и структуре фаз [619]. С помощью $CuK_\alpha$- и $MoK_\alpha$-излучений на монокристаллических фрагментах, выделенных из двухфазного сплава Nb—0,394, Al—0,475, Ir—0,131, изучали структуру *A*-фазы. Эта фаза имеет структуру $MgZn_2$, пространственную группу $P\,6_3/mmc$, $a=0{,}5098\pm0{,}0003$, $c=0{,}8306\pm0{,}0003$ нм, $c/a=1{,}629$.

Измерена $T_K$ в области σ-твердых растворов и тройных твердых растворов фаз типа $Cr_3Si$ [620].

*Ir—Sc—B.* Сплавы получали методом дуговой плавки, а затем гомогенизировали при 1300 °С. Определен период решетки фазы $ScIr_3B_{1-x}$ со структурой перовскита, равный 0,3999 нм [607].

*Ir—Sc—C.* Сплавы получали методом дуговой плавки и гомогенизировали при 1300 °С. Определен период решетки фазы $ScIr_3C_{1-x}$ со структурой перовскита, равный 0,3994 нм [607].

*Ir—Gd—Co.* Образцы для проведения исследования готовили с помощью дуговой плавки в атмосфере аргона и отжигали при 700—900 °С.

Изучен квазибинарный разрез $Gd(Co_xIr_{1-x})_2$ между фазами Лавеса *C* 15, $GdCo_2$ и $GdIr_2$. При $x=0{,}4$ обнаружено резкое изменение в периодах решетки и магнитных свойствах [621]. При 4,2—300 К и в полях до $7{,}85\cdot10^5$ А/м исследовали магнитные свойства и структуру сплавов, где $x=0\div1{,}0$. С увеличением концентрации Co наблюдается плавное уменьшение периода решетки, неизменность магнитного момента, температуры Кюри и ширины линии электронного спинового резонанса [622].

*Ir—U—C.* Для приготовления сплавов использовали UC, содержащий 4,74 % C, 0,04 % $O_2$, <0,001 % $N_2$; урановую стружку с 0,012 % $O_2$, 0,012 % $N_2$, 0,0053 % C; Ir 99,98 % и спектрально чистый графит.

Образцы различного состава готовили прессованием вхолодную с последующим расплавлением в дуговой печи в атмосфере аргона и гомогенизировали при 1300 °С в высоком вакууме. Исследование проводили методами рентгеновского и микроскопического анализов.

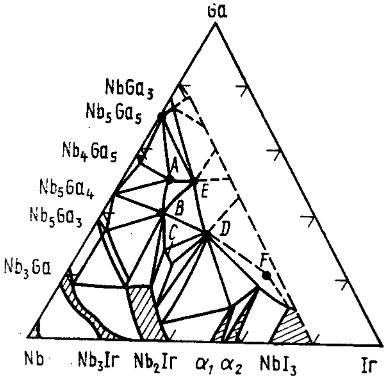



Рис. 5.315. Изотермическое сечение системы Ir—Ga—Nb

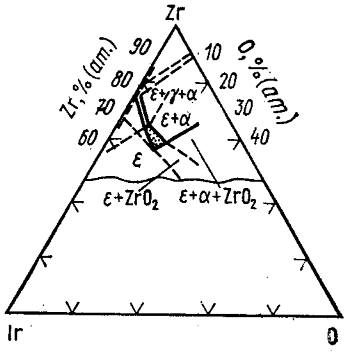



Рис. 5.316. Изотермическое сечение системы Ir—Zr—O при 1100 °С

Представлен изотермический разрез системы при 1300 °С. По перитектической реакции образуется тройное соединение $U_2IrC_2$ (рис. 5.314). Периоды решетки соединения $a=0{,}3474\pm0{,}0002$, $c=1{,}2483\pm\pm0{,}0003$ нм [600].

*Ir—Ga—Nb.* Для приготовления сплавов использовали Nb 99,9 %, Ir 99,9 % и Ga 99,99 %. Сплавы выплавляли в дуговой печи в атмосфере аргона. Сплавы гомогенизировали при 1500—1300 °С и отжигали при 1000 °С. Исследование выполнено методами электронной микроскопии, рентгеновского и микрорентгеноспектрального анализов.

Построен изотермический разрез системы при 1000 °С (рис. 5.315). Все фазы системы имеют узкие области гомогенности, кроме $Nb_{48}Ga_{22-27}Ir_{30-35}$. В системе идентифицировано шесть тройных соединений: тетрагональная фаза $Nb_{37}Ga_{50}Ir_{13}$ ($a=1{,}3550$ нм, $c=1{,}9155$ нм); гексагональная фаза $Nb_{30}Ga_{35}Ir_{35}$ ($a=0{,}7439$ нм, $c=0{,}2892$ нм); тетрагональная фаза $Nb_{25}Ga_{25}Ir_{23}$ ($a=0{,}9667$ нм; $c=1{,}2268$ нм); тетрагональная фаза $Nb_{43}Ga_{40}Ir_{17}$ ($a=1{,}5154$ нм, $c=1{,}8970$ нм); ромбоэдрическая фаза $Nb_{48}Ga_{15}Ir_{60}$ ($a=1{,}1831$ нм, $c=2{,}0717$ нм). Структура фазы $Nb_{25}Ga_{15}Ir_{60}$ не определена. По разрезу $Nb_3Ga$—$Nb_3Ir$ с непрерывным рядом твердых растворов определена $T_K$ [623].

*Ir—Ti—Re.* В системе исследовано влияние электронной концентрации на упорядочение тройных фаз типа CsCl. В квазибинарной системе TiRe—TiIr тетрагональное искажение начинается при отношении электрон/атом = 6 : 1 [583].

*Ir—Zr—Pd.* Рентгенографической съемкой порошковых рентгенограмм в $CuK_\alpha$-излучении исследованы сплавы квазибинарной системы $Pd_3Zr$—$Ir_3Zr$. Промежуточные фазы не обнаружены [624].

*Ir—Zr—O.* Для приготовления сплавов использовали $ZrO_2$. Сплавы готовили в дуговой печи. Исследование проводили методами микроскопического и рентгеновского анализов и измерением плотности.

Построен изотермический разрез системы Ir—O—Zr при 1100 °С с определением границ существования фазы типа $Ti_2Ni$ (ε) (рис. 5.316). Фаза имеет кубическую решетку с параметром $a=1{,}2419\pm0{,}0001$ нм для сплава с 60,5 % (ат.) Zr, 28,5 % (ат.) Ir и 11 % (ат.) O и $a=1{,}2485\pm0{,}0001$ нм для сплава с 65 % (ат.) Zr, 26,5 % (ат.) Ir и 8,5 % (ат.) O. Плотность ε-фазы для сплава с 64,5 % (ат.) Zr, 27,5 % (ат.) Ir и 8 % (ат.) $O_2$ равна 10060 кг/м³ [585].



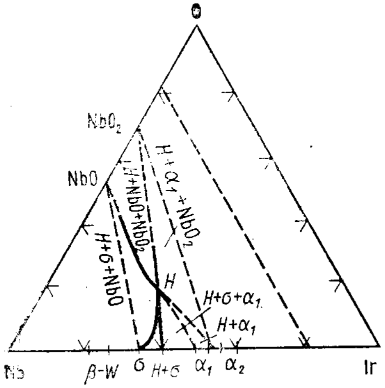



Рис. 5.317. Изотермическое сечение системы Ir—Nb—O

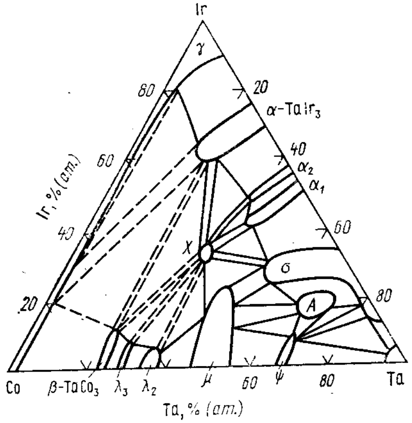



Рис. 5.318. Изотермическое сечение системы Ir—Ta—Co при 950 °С

*Ir—V—Nb.* В системе наблюдается непрерывная растворимость между соединениями $V_3Ir$—$Nb_3Ir$ [9].

*Ir—V—Co.* При исследовании в системе политермического разреза $V_3Co$—$V_3Ir$ не обнаружено тройных фаз. При 1000 °С в системе наблюдается существование двух твердых растворов со структурой $Cr_3Si$ на основе $V_3Co$ и $V_3Ir$ [9].

*Ir—Nb—O.* Сплавы для исследования синтезировали методом порошковой металлургии из Nb и Ir чистотой 99,9 % и из $Nb_2O_5$. Содержание Ir в сплавах с 30—50 % (ат.) $O_2$ менее 30 % (ат.). Сплавы гомогенизировали при 1600 °С и отжигали при 900 °С. Исследование проводили методом рентгеновского анализа в $CuK_\alpha$-излучении.

Построен изотермический разрез системы при 900 °С. В системе образуется *H*-фаза состава $Nb_{4,666}Ir_{2,666}O_{1,666}$ с гексагональной решеткой и периодами $a=0{,}7869+0{,}0004$, $c=0{,}5094+0{,}0003$ нм, $c/a=0{,}674$, стабильная до 1700 °С (рис. 5.317). Пикнометрическая плотность *H*-фазы 11770 кг/м³, число атомов в элементарной ячейке равно двум. $T_K$ *H*-фазы 11,0 К [625].

*Ir—Ta—Co.* В качестве исходных материалов для приготовления сплавов использовали: Ir 99,9 %, Ta 99,7 %, Co 99,99 %.

Сплавы готовили в дуговой печи в инертной атмосфере. Для приведения в равновесное состояние подвергали термообработке при высоких температурах и закалке с 950 °С. Исследование выполнено методами микроструктурного, рентгенофазового, локального рентгеноспектрального и термического анализов, измерением твердости, микротвердости и магнитных свойств.

Представлено изотермическое сечение системы при 950 °С. В системе обнаружены тройные соединения, обозначенные как *A* и *X* (рис. 5.318). *A*-фаза, лежащая в области составов $Ta_{70}Ir_{20}Co_{10}$, имеет большую область гомогенности и образуется после длительного отжига. Соединение имеет кубическую решетку типа $Cr_3Si$ с $a=0{,}519$ нм. Соединение *X* расположено на изоконцентрате 32,5 % (ат.) Ta и при содержании Ir 35 % (ат.) [1].

[1] *Бернард В. Б.* Физико-химическое исследование взаимодействия иридия с кобальтом, никелем и танталом: Автореф. канд. дис. М., 1978.

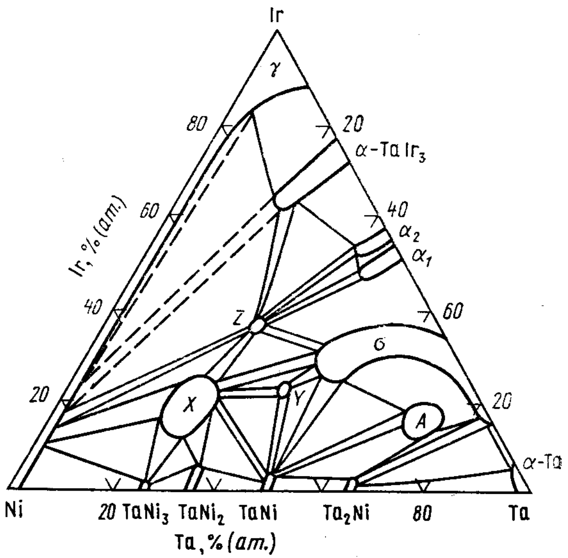



Рис. 5.319. Изотермическое сечение системы Ir—Ta—Ni при 950 °С

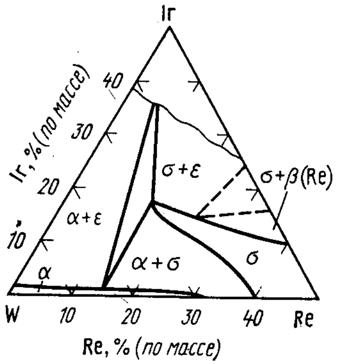



Рис. 5.320. Изотермическое сечение системы Ir—W—Re при 1000 °С

*Ir—Ta—Ni.* В качестве исходных материалов для приготовления сплавов использовали: Ir 99,9 %, Ta 99,7 %, Ni 99,99 %.

Сплавы готовили в дуговой печи в инертной атмосфере. Для приведения в равновесное состояние подвергали термообработке, закалку проводили с 950 °С. Исследование выполнено методами микроструктурного, рентгенофазового, локального рентгеноспектрального и термического анализов, измерением твердости, микротвердости и магнитных свойств.

Представлено изотермическое сечение системы при 950 °С (рис. 5.319). В системе, имеющей весьма сложное фазовое строение, обнаружены новые тройные соединения, обозначенные как *A*, *X*, *Y* и *Z*. *A*-фаза, лежащая в области состава $Ta_{75}Ir_{15}Ni_{10}$, образуется только после длительного отжига и имеет большую область гомогенности. Фаза имеет кубическую решетку типа $Cr_3Si$ с периодом $a = 0,516$ нм. Фаза *Z* расположена на изоконцентрате 25 % (ат.) Ta при содержании 37 % (ат.) Ir. Она принадлежит к типу $BaPb_3$ с периодами решетки: $a = 0,535$, $c = 1,927$ нм, $c/a = 3,60$. Кристаллическая структура соединения *X*, имеющего большую область гомогенности, и *Y*, имеющего состав $Ta_{42}Ir_{25}Ni_{33}$, не определена. [1].

[1] *Бернард В. Б.* Физико-химическое исследование взаимодействия иридия с кобальтом, никелем и танталом: Автореф. канд. дис. М., 1978.



*Ir—W—Re.* Различными методами физико-химического анализа построена фазовая диаграмма вольфрамового угла системы и показана схема ориентировочного расположения фазовых областей во всей тройной системе (рис. 5.320). На основе W существует область тройных растворов с о. ц. к. решеткой. Область тройной σ-фазы при 2100 °С расширяется от стороны W—Re к стороне W—Ir. При 1500 °С и ниже σ-фаза со стороны W—Ir распадается на α-твердый раствор и ε-фазу. По мере увеличения содержания Ir и Re в W снижается температура плавления сплавов. Максимальная температура плавления в двойной области (σ+ε). Тройная σ-фаза плавится при 2500 °С. По мере увеличения содержания Ir и Re увеличиваются удельное сопротивление и твердость сплавов. Сплавы в области α-твердых растворов технологичны.

*Ir—W—B.* В системе исследовано соединение $Ir_{13}W_{18}B_{69}$ со структурой типа $ReB_2$ и периодами решетки $a = 0,292$, $c = 0,756$ нм, $c/a = 2,58$. Плотность 12380 кг/м³ [9].

*Ir—Fe—Rh.* Исследование выполнено методами измерения магнитной проницаемости и дифференциального термического анализа.

Представлена *P—T* диаграмма сплава с 50 % (ат.) Fe, 46 % (ат.) Rh и 4 % (ат.) Ir. Тройная точка для ферро-, пара- и антиферромагнитных фаз ($\alpha_ф$, $\alpha_п$ и $\alpha_{аф}$) расположена при 326,7±3 °С и давлении (3,13±0,15)·10³ МПа [626].

*Ir—Pd—Pt.* Проведено исследование сплавов Pd—Pt—Ir методами микроструктурного анализа, измерением твердости, удельного электросопротивления и временного сопротивления разрыву. Увеличение содержания Ir в сплавах сопровождается значительным повышением твердости и резким ухудшением их технологичности [61].

На основании результатов микроструктурного и рентгенофазового анализов сделан вывод о непрерывной взаимной растворимости компонентов [9].

Другие известные данные о системах, содержащих иридий, касающиеся образования в них соединений, приведены в табл. 5.41.

*Pd—Cs—S.* Рентгеновское исследование монокристалла $Cs_2Pd_3S_4$ показало, что это соединение обладает моноклинной структурой нового типа с периодами: $a = 0,6275$, $b = 1,402$, $c = 0,616$ нм, $\beta = 120,6°$ [377].

*Pd—Cu—Cr.* Использовали: Cu электролитическую, Pd, содержащий не менее 0,01 % примесей, Cr электролитический 99,92 %.

Сплавы приготовляли расплавлением в высокочастотной печи под шлаком. Исследовали микроскопическим и термическим анализами, измерением твердости, электросопротивления и температурного коэффициента электросопротивления.

Приведено распределение фазовых областей при различных температурах (рис. 5.321) и политермические сечения диаграммы состояния Pd—Cu—Cr. Область расслаивания, наблюдаемая в двойной системе Cu—Cr, доходит в тройной системе до 35 % Pd [628].

*Pd—Cu—Fe.* Для приготовления сплавов использовали: электролитическую Cu, губчатый аффинированный Pd, армко-Fe, содержащее 0,06 % Si, 0,03 % C и 0,009 % S.

Отжиг сплавов проводили в вакууме при 1100 и 1050 °С; в конце отжига температуру медленно, через каждые 100 °С, снижали до комнатной. Чем ниже была температура, тем продолжительней были выдержки. Исследование проводили методами металлографического и термического анализов, измерением твердости, удельного электросопротивления и температурного коэффициента электросопротивления.

Приведена диаграмма состояния системы (рис. 5.322). Дана проекция гетерогенной области при температуре солидуса и при комнатной температуре [629].

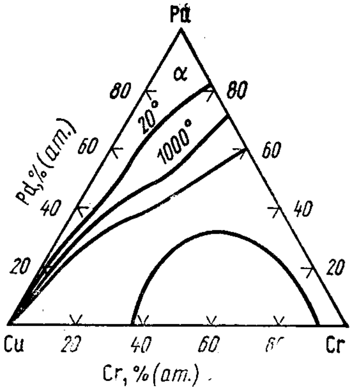



**Рис. 5.321.** Распределение фазовых областей в системе Pd—Cu—Cr при различных температурах

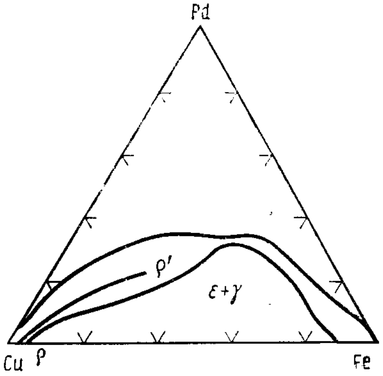



Рис. 5.322. Проекции гетерогенной области системы Pd—Cu—Fe при температурах солидуса и комнатной

Обнаружено существование химического соединения $Pd_2FeCu$. Соединение имеет тетрагональную решетку с периодами: $a=0{,}02$, $c=0{,}437$ нм, $c/a=0{,}72$ [629].

*Pd—Cu—Co.* Использовали Pd после двукратного осаждения в виде палладозамина и последующего прокаливания, Cu электролитическую, Co, содержащий не более 0,01 % C.

Сплавы готовили в криптольной печи под слоем хлорида бария.

Исследования проводили методами термического и металлографического анализов, измерением твердости, электросопротивления и его температурного коэффициента.

Исследовано распределение фазовых областей в системе при комнатной температуре (рис. 5.323) [630].

*Pd—Ni—Cu.* Исследование системы проводилось различными авторами с использованием металлов высокой степени чистоты.

Сплавы или готовили методом порошковой металлургии, или выплавляли в дуговой печи и термообрабатывали при высоких температурах. Исследование проводили методами рентгеновского [631, 632], а также металлографического [266] анализов.

Установлено, что компоненты неограниченно растворяются [266, 631, 632]. Приведены изотермы части системы (без палладиевого угла) при 650, 600, 550, 450, 400 °C и при комнатной температуре. Построены политермические разрезы: $Cu_{0,59}Pd_{0,41}$—Ni и $Cu_{0,5}Ni_{0,5}$—Pd.

*Pd—Cu—Si.* Исследовали электрические и магнитные свойства сплава $Pd_{68,5}Cu_{15}Si_{16,5}$, полученного закалкой капель расплавленного металла. Сплав диамагнитен и характеризуется не зависящей от температуры в интервале 77—300 K магнитной восприимчивостью. Сплав имеет металлический тип проводимости в интервале температур от комнатной до 973 K и температуру кристаллизации 650 K. Сплав не обладает сверхпроводимостью вплоть до 1,2 K даже после наводороживания в 0,1 н. растворе $H_2SO_4$ [633].

*Pd—Cu—Te.* Сплавы готовили из элементов чистотой выше 99,9 % в эвакуированных кварцевых ампулах при температуре на 100° выше температуры ликвидуса. Образцы охлаждали на воздухе, гомогенизировали и закаливали в воду. Исследование проводили методом рентгеновского анализа.



ТАБЛИЦА 5.41

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СОЕДИНЕНИЙ В СИСТЕМАХ С ИРИДИЕМ [377, 599, 612]

| Система | Соединение | Тип структуры | Параметры решетки, нм |
|---|---|---|---|
| Ir—Y—B | $YIr_4B_4$ | $NdCo_4B_4$ | — |
| Ir—La—B | $LaIr_4B_4$ | $NdCo_4B_4$ | — |
| Ir—Ce—B | $CeIr_4B_4$ | $NdCo_4B_4$ | — |
| Ir—Pr—B | $PrIr_4B_4$ | $NdCo_4B_4$ | — |
| Ir—Nd—B | $NdIr_4B_4$ | $NdCo_4B_4$ | — |
| Ir—Sm—B | $SmIr_4B_4$ | $NdCo_4B_4$ | — |
| Ir—Gd—B | $GdIr_4B_4$ | $NdCo_4B_4$ | — |
| Ir—Tb—B | $TbIr_4B_4$ | $NdCo_4B_4$ | — |
| Ir—Ho—Sn | IrSnHo | $Fe_2P$ | $a=0{,}7456$, $c=0{,}3848$, $c/a=0{,}516$; $V=6{,}175\cdot10^{-2}$ нм³ |
| Ir—Er—Sn | IrSnEr | $Fe_2P$ | $a=0{,}7452$, $c=0{,}3822$, $c/a=0{,}513$; $V=6{,}127\cdot10^{-2}$ нм³ |
| Ir—Tm—Sn | IrSnTm | $Fe_2P$ | $a=0{,}746$, $c=0{,}377$, $c/a=0{,}50$; $V=6{,}062\cdot10^{-2}$ нм³ |
| Ir—Yb—Sn | IrSnYb | $Fe_2P$ | $a=0{,}749$, $c=0{,}373$, $c/a=60{,}3$; $V=6{,}03\cdot10^{-2}$ нм³ |
| Ir—Lu—Sn | IrSnLu | $Fe_2P$ | $a=0{,}745$, $c=0{,}375$, $c/a=0{,}50$, $V=6{,}009\cdot10^{-2}$ нм³ |
| Ir—As—Te | $Ir_{33}As_{33}Te_{34}$ | $FeS_2$ (B) | $a=6{,}16$ |
| | $Ir_{30}As_{24}Te_{46}$ | $FeS_2$ (B) | $a=0{,}631$ |
| | $Ir_{30}As_{12}Te_{57}$ | $FeS_2$ (B) | $a=0{,}639$ |
| Ir—Bi—Te | $Ir_{33}Bi_{33}Te_{34}$ | $FeS_2$ (B) | $a=0{,}650$ |
| | $Ir_{30}Bi_{24}Te_{46}$ | $FeS_2$ (B) | $a=0{,}648$ |
| | $Ir_{30}Bi_{12}Te_{58}$ | $FeS_2$ (B) | $a=0{,}645$ |

Установлено, что в сплаве состава $Pd_{72}Cu_7Te_{21}$ имеется тройная фаза $Z$ в равновесии с палладиевым твердым раствором при 480 °C, а в сплаве $Pd_{70}Cu_7Te_{23}$ фаза $Z$ находится в равновесии с фазой PdCu [634].

*Pd—Ag—Cd.* Сплавы системы рекомендованы для всесторонних исследований как материал для электродов кардиостимуляторов [635].

*Pd—Ag—Al.* Для приготовления сплавов использовали Pd чистоты 99,95 %, Ag 99,999 %, Al 99,9 %.

Плавление проводили в высокочастотной печи в инертной атмосфере; полученные образцы отжигали с последующим медленным охлаждением. Исследование проводили методами микроструктурного, рентгенографического и термического анализов, измерением твердости и микротвердости.

Построены политермические разрезы $Pd_2Al$—Ag и PdAl—Ag. В системе $Pd_2Al$—Ag в области расслаивания в жидком состоянии находятся сплавы с содержанием >98 % (ат.) Ag. Растворимость Ag

в соединении $Pd_2Al$ при температуре монотектического взаимодействия 1255 °C<2,5 % (ат.). Температура эвтектического взаимодействия 800 °C. В системе PdAl—Ag в области расслаивания в жидком состоянии находятся сплавы с 37,5—40 и >98 % (ат.) Ag. Температура монотектического равновесия 1184 °C, температура эвтектического равновесия 775 °C[1].

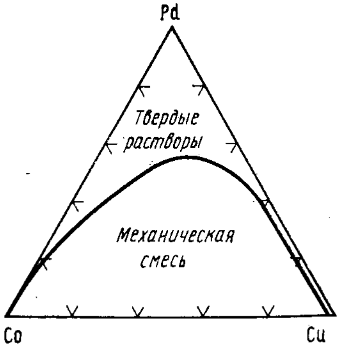



Рис. 5.323. Изотермическое сечение системы Pd—Cu—Co при комнатной температуре

*Pd—Ag—Y*. Для проведения исследования использовали металлы высокой чистоты.

Сплавы готовили в дуговой печи в инертной атмосфере, термообрабатывали при 600 °C. Исследование проводили методами микроструктурного и рентгенофазового анализов, измерением микротвердости и твердости.

Построено изотермическое сечение системы Pd—Ag—Y при 600 °C (рис. 5.324). Обнаружены новые тройные соединения, имеющие следующие составы: *A* — 23 % (ат.) Ag, 52 % (ат.) Pd, 25 % (ат.) Y; *B* — 29 % (ат.) Ag, 29 % (ат.) Pd, 42 % (ат.) Y; *C* — 54 % (ат.) Ag, 21 % (ат.) Pd, 25 % (ат.) Y [636].

*Pd—Ag—Dy*. Исходными материалами для приготовления сплавов служили металлы следующей чистоты: Ag 99,9 %, Pd 99,95 %, Dy 99,7 %. Сплавы готовили методом дуговой плавки в атмосфере очищенного гелия, отжигали при 600 °C и закаливали в воде. Исследование проводили методами микроструктурного, рентгенофазового, локального рентгеноспектрального анализов, измерением твердости и микротвердости.

Построено изотермическое сечение системы при 600 °C (рис. 5.325). Обнаружено существование двух промежуточных фаз *E* и *D* при следующих составах: *E* — $Ag_{47}Pd_{28}Dy_{25}$, *D* — $Ag_{32}Pd_{43}Dy_{25}$. Между конгруэнтно плавящимися соединениями AgDy и PdDy образуется широкая область твердых растворов [637].

*Pd—Ag—Si*. Использовали Pd, содержащий 0,14 % Pt; Si, содержащий 0,29 % Fe.

Сплавы готовили расплавлением в печи Таммана в атмосфере аргона. Исследование проводили методами микроструктурного, рентгеноструктурного и термического анализов.

Приведена диаграмма состояния системы Pd—Ag—Si (рис. 5.326). Обнаружена область несмешиваемости, простирающаяся от серебряного угла к соединению $Pd_2Si$ [638].

*Pd—Ag—Ti*. Исходными материалами для приготовления сплавов служили: Pd 99,98 %, Ag 99,99 %, иодидный Ti.

Сплавы готовили в дуговой печи с вольфрамовым электродом, гомогенизировали при 700 °C в течение 700—900 ч. Исследование проводили методами микроструктурного, рентгенофазового, локального рентгеноспектрального анализов, измерением твердости и микротвердости.

Построено изотермическое сечение системы при 700 °C (рис. 5.327). Обнаружена область несмешивания, прилегающая к стороне Ti—Ag.

---

[1] *Губиева Д. Н.* Исследование сплавов Pd с Al, Cu, Ag и элементами группы Fe в области, богатой Pd: Автореф. канд. дис. М., 1970.



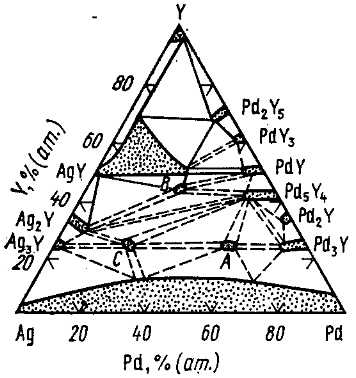



Рис. 5.324. Изотермическое сечение системы Pd—Ag—Y при 600 °C

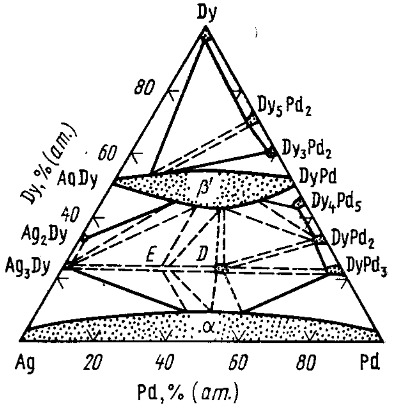



Рис. 5.325. Изотермическое сечение системы Pd—Ag—Dy при 600 °C

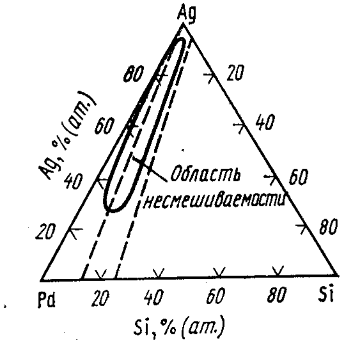



Рис. 5.326. Изотермическое сечение системы Pd—Ag—Si

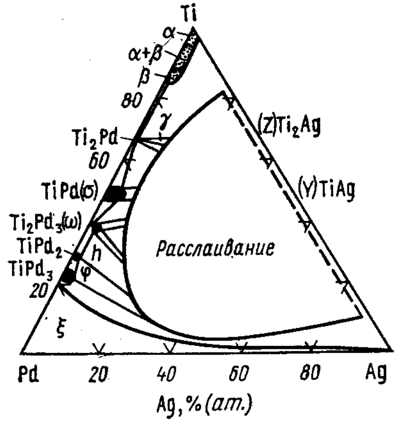



Рис. 5.327. Изотермическое сечение системы Pd—Ag—Ti

Проведено исследование коррозионной стойкости ряда сплавов из области тройного твердого раствора на основе Pd в растворах кислот ($H_2SO_4$, HCl) и солей ($Na_2SO_4+H_2SO_4+H_2S$, $FeCl_3$, KCl) [639].

*Pd—Ag—Zr*. Исходными материалами для приготовления сплавов служили: Pd 99,98 %, Ag 99,99 % и иодидный Zr.

Сплавы готовили в дуговой печи с вольфрамовым электродом, гомогенизировали при 700 °C в течение 700—900 ч. Проводили также ступенчатый отжиг с температуры 750 °C до комнатной температуры в течение 324 ч. Исследование проводили методами микроструктурного, рентгенофазового, термического и локального рентгеноспектрального анализов, измерением твердости и микротвердости.

Построены изотермические сечения при 700 °C и при комнатной температуре (рис. 5.328). Обнаружена квазибинарность разрезов меж-

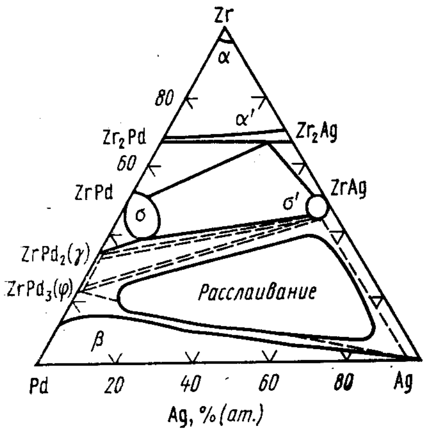



Рис. 5.328. Изотермическое сечение системы Pd—Ag—Zr

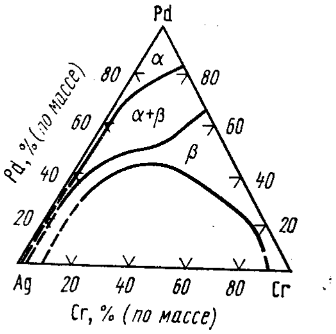



Рис. 5.329. Изотермическое сечение системы Pd—Ag—Cr

ду соединениями $Zr_2Pd$ и $Zr_2Ag$ (с неограниченной растворимостью) и между ZrPd и ZrAg (перитектического типа). Обнаружена область несмешиваемости, прилегающая к стороне Zr—Ag.

Проведено исследование коррозионной стойкости сплавов из области твердого раствора на основе Pd в кислотных и солевых средах [639].

*Pd—Ag—Cr*. Использовали: Pd и Ag, содержащие менее 0,01 % примесей, Cr электролитический 99,92 %.

Сплавы готовили в криптольной и частично высокочастотной печи под слоем хлорида бария. Исследовали методами микроскопического и термического анализов, измерением твердости, электросопротивления и температурного коэффициента электросопротивления.

Приведено распределение фазовых областей в системе (рис. 5.329), а также политермические разрезы при содержании 20, 30, 40, 50, 60, 70 и 80 % (ат.) Pd. Область расслаивания, имеющаяся в системе Ag—Cr, широко распространяется в тройную систему, доходя до 42 % Pd [640].

*Pd—Ag—Ni*. Систему исследовали методами микроструктурного и рентгеновского анализов, измерением твердости, удельного электросопротивления и температурного коэффициента электросопротивления.

Установлено положение фазовых областей в тройной системе (рис. 5.330). Область расслаивания в жидком состоянии, имеющаяся в системе Ag—Ni, широко простирается в тройной системе, доходя до разреза с постоянным содержанием 45 % Pd.

Легирование сплавов Pd—Ag малыми добавками Ni значительно повышает их твердость [266].

Pd—Ag — дейтерий. При исследовании был использован Pd чистотой 99,97 %. Сплавы палладия с серебром изготавливали в высокочастотной печи в тиглях из $Al_2O_3$. Слитки деформировали без подогрева до диаметра 0,35—0,40 мм. Исследования проводили волюмометрическим методом при $p=101325$ Па и 30367,5 Па и температурах 200—800 °C.

Pd и Ag с содержанием менее 0,03 % примесей использовали для приготовления сплавов, содержащих 10, 20, 23, 26, 29 и 40 % Ag. Сплавы готовили в вакуумной печи. Образцы в виде лент толщиной 0,25 мм



отжигали в вакууме при 850 °C 30 мин. Растворимость водорода в интервале 100—500 °C определяли весовым методом.

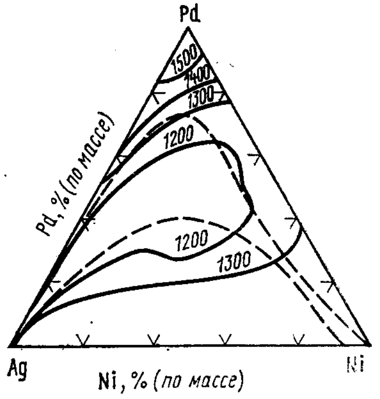



Рис. 5.330. Проекция поверхности ликвидуса системы Pd—Ag—Ni

Представлены графики растворимости водорода в сплавах PdAg. При 300—500 °C максимальную растворимость имеет сплав Pd — 40 % Ag. При понижении температуры максимум растворимости смещается в область с меньшим содержанием Ag [641].

*Pd—Ni—P*. В системе методом быстрой закалки из жидкого состояния получены аморфные сплавы Pd—(13—73) % (ат.) Ni—(15—20) % (ат.) P и рентгенографически изучена их структура. Наблюдалось линейное соотношение между составом и межатомным расстоянием, подобное закону Вегарда в кристаллах. Сплавы, вероятно, имеют тетраэдральную ячейку, которая присутствует уже в расплаве [266].

*Pd—Ag—Te*. При проведении работы использовали: Pd порошковый чистотой 99,98 %, Ag порошковое 99,98 %, Te 99,99 %.

Сплавы готовили в эвакуированных кварцевых ампулах и закаливали в ледяной воде. Исследование проводили методами рентгеновского и термического анализов.

Построен политермический разрез в системе Pd—Ag—Te. Разрез квазибинарный эвтектического типа. Эвтектика кристаллизуется при 500 °C и 30 % Pd. При 430±5 °C в интервале (15—55) % Pd существует соединение $(AgPd)_2Te$, имеющее тетрагональную решетку типа PbFCl с периодами $a=0{,}624$, $c=1{,}156$ нм [642].

*Pd—Ag—S*. Исследование, проведенное методами термического, микроструктурного и рентгеновского анализов, показало, что квазибинарный разрез $Ag_2S$—Pd содержит тройное соединение $Pd_2AgS$, которое кристаллизуется с очень сильным переохлаждением и при 700 °C образует эвтектику с $Ag_2S$ [266].

Найдено тройное соединение $Pd_2AgS$ типа β-Mn, $a=0{,}723$ нм [612].

*Pd—Au—Zn*. Проведено рентгенографическое исследование квазибинарной системы PdZn—AuZn. Использовали также методы термического и металлографического анализов. В сечении $0<x<65$ большая часть сплавов кристаллизуется по типу CsCl. Растворимость AuZn в PdZn 11 % (ат.) при 530 °C [643].

*Pd—Au—V*. Исследовано влияние холодной деформации и различных видов термообработки на удельное электросопротивление и константу Холла сплавов тройной системы с постоянным содержанием 9 % (ат.) V. Установлено, что в сплавах, лежащих в середине исследуемой концентрационной области, наблюдается упорядочение, которое связывается авторами с сильным *K*-эффектом. В этих сплавах наблюдается значительное повышение удельного электросопротивления и константы Холла.

Для ряда сплавов исследован температурный коэффициент электросопротивления [266, 644].

*Pd—Au—Te*. Методом быстрой закалки из жидкого состояния получены метастабильные сплавы с кубической решеткой, измерены периоды их решеток, а также температуры перехода в сверхпроводящее

состояние в сплавах (AuPd)$Te_2$. По мере увеличения содержания Pd $T_K$ проходит через минимум 1,6 К при составе $(Au_{0,95}Pd_{0,05})Te_2$ и возрастает до 4,5 К при составе $(Au_{0,55}Pd_{0,45})$ $Te_2$ [645].

*Pd—Mg—C*. В спеченном сплаве состава $Pd_{65}Mg_{21}C_4$ найдено, кроме фазы PdMg с кубической решеткой, неизвестное соединение [266].

*Pd—Mg—Te*. Сплавы готовили из элементов чистотой выше 99,9 % в эвакуированных кварцевых ампулах при температуре на 100° выше температуры ликвидуса. Образцы охлаждали на воздухе, гомогенизировали и закаливали в воду. Исследование проводили методом рентгеновского анализа. Найдено, что сплав $Pd_{73}Mg_7Te_{20}$ представляет собой фазу Z, а сплав состава $Pd_{68}Mg_7Te_{25}$ содержит тройную фазу $Y'$ [634].

*Pd—Zn—Ga*. Чистота исходных металлов 99,8 %.

Сплавы получали в эвакуированных кварцевых ампулах при 700 °С в течение 3 ч и при 1400 °С в течение 0,3 ч, гомогенизировали в течение 10 ч при 500—970 °С и закаливали в воду. Исследования выполняли методами микроструктурного и рентгеновского анализов.

Представлена политерма PdZn—PdGa тройной системы. Разрез квазибинарен. Обнаружена тройная фаза $Pd_7Zn_3Ga_4$, образующаяся из твердого раствора. При 35 % (ат.) Ga после закалки с 950 °С найдена фаза *E*, эвтектоидно распадающаяся при 900 °С. При 800 °С по перитектоидной реакции образуется фаза *D*. Структура фазы $Pd_7Zn_3Ga_4$ производная от структуры CsCl [646].

*Pd—Zn—Ge*. При исследовании системы обнаружено тройное соединение $Pd_2ZnGe$ типа FeSi с $a=0,487$ нм [612].

*Pd—Zn—C*. Металлокерамический сплав $Pd_{68}Zn_{22}C_{10}$ и литой сплав состава $Pd_3ZnC_x$ содержит фазу $Pd_2Zn$, твердый раствор на основе Pd ($a=0,388$ нм) и графит [266].

*Pd—Zn—Te*. Сплавы готовили из элементов чистотой выше 99,9 % в эвакуированных кварцевых ампулах при температуре на 100 °С выше температуры ликвидуса. Образцы охлаждали на воздухе, гомогенизировали и закаливали в воду. Исследование проводили методом рентгеновского анализа.

В системе обнаружены тройные соединения: $Pd_{73}Zn_7Te_{20}$ со структурой типа $Pd_8Sb_3$, $a=0,758$, $c=4,303$ нм, $c/a=5,41$; $Pd_{70}Zn_9Te_{21}$ со структурой типа $Pd_5Sb_2$, $a=0,755$, $c=1,387$ нм, $c/a=1,835$ и $Pd_{72}Zn_7Te_{21}$ со структурой типа $Pd_5Sb_2$, $a=0,761$, $c=4,192$ нм, $c/a=5,50$ [634].

*Pd—Cd—C*. Тройной сплав $Pd_{68}Cd_{23}C_9$, спеченный при 600 °С в течение недели, обнаруживает графит и тетрагональную фазу с $a=0,426$, $c=0,357$ нм, $c/a=0,840$ [266].

*Pd—Hg—C*. Тройной сплав состава $Pd_{71}Hg_{24}C_5$ после 100 ч спекания при 500 °С содержит упорядоченную гранецентрированную тетрагональную структуру с $a=0,426$ нм, $c=0,365$ нм, $c/a=0,86$ [266].

*Pd—Cu—Al*. Использовали порошковый Pd чистотой 99,95 %, Al 99,99 %, Cu 99,99 %.

Плавление проводили в высокочастотной печи в кварцевой ампуле в корундизовых тиглях в атмосфере гелия высокой чистоты. Сплавы отжигали в кварцевых ампулах с последующим медленным охлаждением. Исследование проводили методами микроскопического, рентгенофазового, термического анализов, измерением твердости и микротвердости. Диаграмма состояния дана в виде ряда политермических сечений. Установлено существование тройного химического соединения $(Pd_2Al_3)Cu$, которое кристаллизуется из расплава при 1320 °С и 25 % Cu, имеет ромбическую решетку с периодами $a=0,5200$, $b=0,4036$, $c=0,776$ нм ($\pm 0,007$ нм). Установлено, что политермический разрез $Pd_2Al$—Cu является квазибинарным эвтектического типа с эвтектической точкой при (72,5—75) % Cu и 1050 °С. Характер взаимодействия между соединением $(Pd_2Al_3)Cu$ и Pd можно изобразить диаграммой



эвтектического типа с точкой эвтектики при 30 % Pd и 1114 °С. Соединения $(Pd_2Al_3)Cu$ и PdAl неограниченно растворимы как в жидком, так и в твердом состояниях. Высокотемпературные модификации этих соединений образуют диаграмму эвтектоидного типа с эвтектоидной точкой при 20 % PdAl и 771 °С. Построен также лучевой разрез: $Pd_2Al$—PdAl—$(Pd_2Al_3)Cu$. Образцы с содержанием менее 60 % PdAl имеют в составе эвтектику. Построен лучевой разрез $Pd_2Al$—Pd—$(Pd_2Al_3)Cu$ (по данным Д. Н. Губиевой).

*Pd—Al—Sc*. Чистота использованных металлов составляла: Al 99,99 %, Pd 99,99 %, Sc 99,6 %.

Сплавы готовили в дуговой печи, отжигали при 800 °С в течение 600 ч, закаливали в воду. Исследование проводили методами микроструктурного, рентгеноструктурного, микрорентгеноспектрального анализов, измерением микротвердости и магнитной восприимчивости.

Построено изотермическое сечение системы при 800 °С. Обнаружены тройные фазы: *Z* [19 % (ат.) Pd, 70 % (ат.) Al, 11 % (ат.) Sc], *D* [20 % (ат.) Pd, 60 % (ат.) Al, 20 % (ат.) Sc], $\lambda_1$ на изоконцентрате с 33 % (ат.) Sc, (10—19) % (ат.) Pd, (32—35) % (ат.) Al; решетка гексагонального типа фазы Лавеса, $a=0,551$, $c=0,862$ нм, $c/a=1,564$ [340].

*Pd—Al—Fe*. Для приготовления сплавов использовали Pd чистотой 99,95 %, Al 99,9 %, Fe карбонильное особо чистое.

Плавление проводили в высокочастотной печи в инертной атмосфере, образцы отжигали с последующим медленным охлаждением. Исследование проводили методами микроструктурного, рентгенографического и термического анализов, измерением твердости и микротвердости.

Исследованы два политермических разреза $Pd_2Al$—Fe и PdAl—Fe. В системе $Pd_2Al$—Fe обнаружено тройное соединение $(Pd_2Al_5)Fe$, которое образуется из расплава при 1370 °С и 16,67 % (ат.) Fe. В системе установлены два эвтектических взаимодействия: при 1255 °С и 15 % (ат.) Fe и 1215 °С и 35 % (ат.) Fe.

PdAl—Fe — система эвтектического типа с точкой эвтектики при 1060 °С и (65—70) % (ат.) Fe (по данным Д. Н. Губиевой).

*Pd—Al—Co*. Для приготовления сплавов использовали Pd чистотой 99,95 %, Al 99,9 %, Co 99,99 %.

Плавление проводили в высокочастотной печи в инертной атмосфере; образцы отжигали с последующим медленным охлаждением. Исследование проводили методами микроструктурного, рентгенографического и термического анализов, измерением твердости и микротвердости.

Исследованы политермические разрезы $Pd_2Al$—Co и PdAl—Co. Соединение $Pd_2Al$ и PdAl образуют с Co промежуточные фазы в интервале концентраций (23,68÷24,32) и (66÷80) % (ат.) Co. Обе системы характеризуются эвтектическими взаимодействиями при 20—23 % (ат.) Co и 1200 °С и при 65 % (ат.) Co и 1355 °С. Во взаимодействие вступают исходные интерметаллиды $Pd_2Al$ и PdAl и промежуточные фазы [1].

*Pd—Al—Ni*. Для приготовления сплавов использовали: Pd чистотой 99,95 %, Al 99,9 %, Ni 99,99 %.

Плавление проводили в высокочастотной печи в инертной атмосфере; полученные образцы отжигали с последующим медленным охлаждением. Исследование проводили методом микроструктурного, рентгенографического и термического анализов, измерением твердости и микротвердости.

---

[1] *Губиева Д. Н.* Исследование сплавов палладия с алюминием, медью, серебром и элементами группы железа в области, богатой палладием: Автореф. канд. дисс. М., 1970.

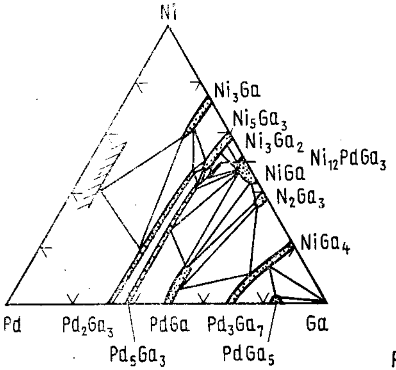



Рис. 5.331. Изотермическое сечение системы Pd—Ga—Ni

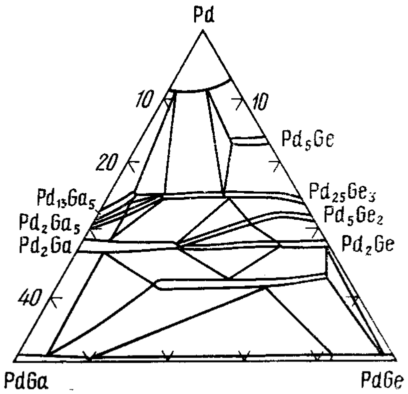



Рис. 5.332. Изотермическое сечение системы Pd—Ga—Ge

Исследованы политермические разрезы $Pd_2Al$—Ni и PdAl—Ni, которые являются диаграммами эвтектического типа с эвтектическими точками при 40 % (ат.) Ni и температурах 1160 и 1138 °С соответственно (по данным Д. Н. Губиевой).

*Pd—Al—C*. В тройном сплаве $Pd_3AlC_x$ были обнаружены твердый раствор на основе Pd ($a$=0,381 нм), соединение $Pd_2Al$ и графит. В сплаве $Pd_9AlC_x$ обнаружены твердый раствор на основе Pd ($a$=0,390 нм) и графит в виде шаровидных включений [266].

*Pd—Al—Te*. Сплавы готовили из элементов чистотой выше 99,9 % в эвакуированных кварцевых ампулах при температуре на 100 °С выше температуры ликвидуса, охлаждали на воздухе, гомогенизировали и закаливали в воду. Исследовали методом рентгеновского анализа.

В сплаве состава $Pd_{72}Al_5Te_{23}$ обнаружена тройная фаза типа $Pd_3Sb$; сплав $Pd_{70}Al_5Te_{23}$ содержит фазу $X'$, в сплаве $Pd_{70}Al_{15}$ $Y'$ фаза находится в равновесии с фазой, обладающей структурой типа NiAs [634].

*Pd—Sc—Sn*. Исследована структура тройного соединения PdSnSc типа $Fe_2P$ ($a$=0,7471, $c$=0,3537 нм, $c/a$=0,473, $V$=0,05699 нм³) [9].

*Pd—Ga—Ni*. Для приготовления сплавов использовали металлы чистотой 99,9 %.

Сплавы готовили расплавлением элементов в эвакуированных кварцевых ампулах с последующей термообработкой при 800 и 1400 °С. Сплавы, богатые Pd, дополнительно переплавляли в дуговой печи. Исследование проводили методом рентгеновского анализа.

Представлены изотермические сечения при 750, 700, 350 и 250 °С (рис. 5.331). Найдены новые тройные соединения: $Ni_{15}Pd_{52}Ga_{33}$ с периодами $a$=0,773±0,5, $b$=0,540±0,3, $c$=0,403±0,3 нм; $Ni_{32}Pd_{35}Ga_{33}$ с периодами $a$=0,864±0,6, $b$=0,529±0,03, $c$=0,398±0,3 нм; $Ni_{45}Pd_{20}Ga_{35}$ с периодами $a$=0,749±0,6, $b$=0,518±0,6, $c$=0,390±0,003 нм. Соединения имеют структурный тип $Pd_2Ga$. Соединения $Ni_{17}Pd_{55}Ga_{38}$ с периодами $a$=1,058±0,3, $b$=0,538±0,1, $c$=0,401±0,1 нм; $Ni_{20}Pd_{40}Ga_{40}$ с периодами $a$=1,037+0,5, $b$=0,527+0,3, $c$=0,396+0,3 нм; $Ni_{48}Pd_{15}Ga_{37}$ с периодами $a$=1,012+0,8, $b$=0,516+0,7, $c$=0,386 нм. Соединения имеют структурный тип $Pd_5Ga_3$ [647].

*Pd—Ga—C*. Полученный в графитовом тигле сплав состава $Pd_3Ga$ содержит твердый раствор на основе Pd ($a$=0,388 нм) и $Pd_2Ga$ (орторомбическая структура) [266].



*Pd—Ga—Ge*. Использовали Pd, Ga и Ge чистотой более 99,9 %. Сплавы получали расплавлением исходных компонентов в эвакуированных кварцевых ампулах под давлением аргона 0,3·10⁵ Па, гомогенизировали при 600 и 1350 °С, отжигали при 700 °С и закаливали в воду. Образцы шлифовали или превращали в порошок. Исследование проводили методом рентгеноструктурного анализа с использованием съемки по Гинье и Вайсенбергу.

Построен изотермический разрез системы при 700 °С (рис. 5.332). Найдено соединение $Pd_{12}Ga_2Ge_5$, имеющее структуру типа $Th_7Si_{12}$ и типа $Fe_2P$ с периодами $a$=0,944±0,2, $c$=0,368±0,1 нм. Пространственная группа $C_{6h}2P6_{3/m}$. Присутствующие слабые линии на рентгенограмме соединения указывают на существование сверхструктуры [648].

*Pd—Ga—Te*. Сплавы готовили из элементов чистотой выше 99,9 % в эвакуированных кварцевых ампулах при температуре на 100 °С выше температуры ликвидуса. Образцы охлаждали на воздухе, гомогенизировали при подходящих условиях и закаливали в воду. Исследовали рентгеновским методом.

Обнаружены два соединения: $Pd_{73}Ga_6Te_{21}$ со структурой типа $Pd_8Sb_3$ и периодами решетки $a$=0,756, $c$=4,287 нм, $c/a$=5,67 и $Pd_{70}Ga_{10}Te_{20}$ со структурой типа $Pd_5Sb_2$ и периодами решетки $a$=0,759, $c$=1,390 нм, $c/a$=5,730 [634].

*Pd—In—C*. В тройном сплаве $Pd_6InC_x$ обнаружены твердый раствор Pd ($a$=0,394 нм) и графит. Сплав $Pd_3InC_x$ содержит графит и две кубические гранецентрированные фазы (твердый раствор на основе Pd) с $a$=0,394 нм и фазу с постоянной решетки $a$=0,397 нм. Данная фаза, преобладающая в сплаве $Pd_3InC_x$, представляет собой тройное соединение [266].

*Pd—In—Sn*. При проведении исследования использовали металлы чистотой более 99,5 %.

Сплавы синтезировали в эвакуированных кварцевых ампулах при нагреве на 100° выше предполагаемой температуры плавления и охлаждали на воздухе. Отжигали в интервале 100—900 °С в течение 13—180 ч соответственно. Исследования выполняли методом рентгеновского анализа с использованием камеры Гинье и монохроматического $CoK_\alpha$-излучения.

Приведен обобщенный изотермический разрез системы Pd—In—Sn для интервала температур 100—900 °С (рис. 5.333). Между соединениями $Pd_2In$ и $Pd_2Sn$ существуют непрерывные ряды твердых растворов. Приведена также часть обобщенного изотермического разреза системы при 400—900 °С с указанием структурных типов взаимодействующих фаз [649, 650].

*Pd—In—As*. Для приготовления сплавов использовали исходные металлы чистотой выше 99,9 %.

Сплавы выплавляли в кварцевых ампулах в атмосфере аргона и при давлении 26344 Па и отжигали при 600 °С. Исследование выполнено методом рентгеновского анализа.

Построено изотермическое сечение системы при 600 °С (рис. 5.334). Найдены новые тройные фазы. Структура соединения $Pd_5InAs$ относится к структурному типу $Pd_5InAs$, пространственная группа $D'_{4h}$ $P4/mmm$, гексагональная элементарная ячейка имеет периоды $a$=0,3966, $c$=0,6932 нм, $c/a$=1,748. Соединение $Pd_6In_3As$ имеет ромбоэдрическую ячейку с периодами $a$=0,8842, $c$=2,1601 нм [651].

*Pd — In — Sb*. Для приготовления сплавов использовали металлы чистотой выше 99,9 %.

Исследование проводили методом рентгеновского анализа. В системе наблюдается значительная область тройных твердых растворов на

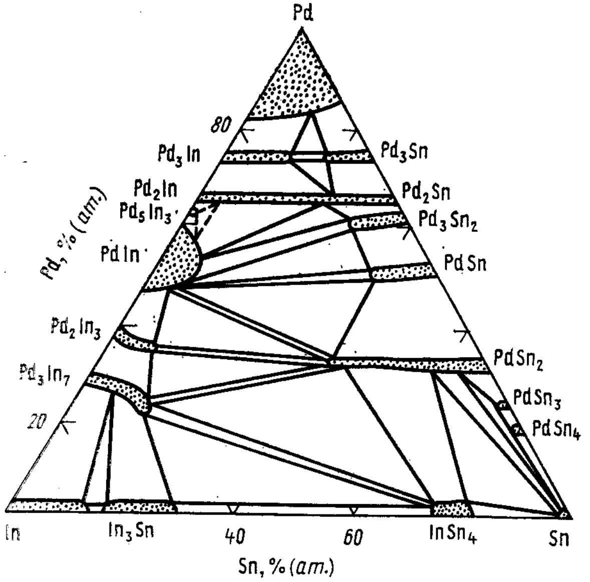



Рис. 5.333. Изотермическое сечение системы Pd—In—Sn

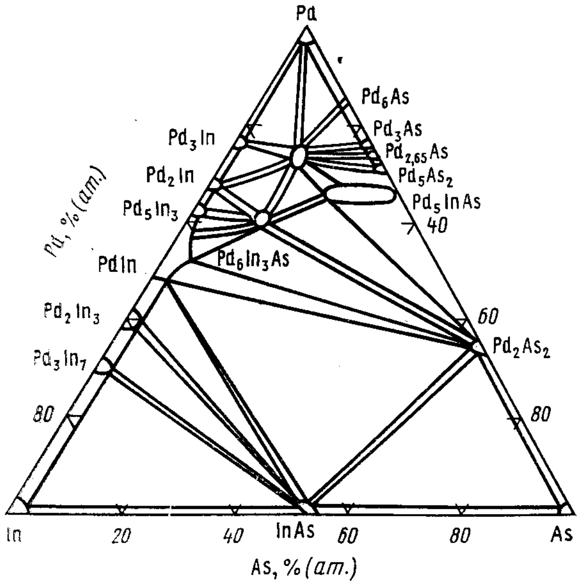



Рис. 5.334. Изотермическое сечение системы Pd—In—As



основе Pd. Вблизи состава $Pd_3In_4Sb_2$ гомогенна тройная фаза со структурой типа $PdSn_2$ [612].

*Pd — In — Te.* Сплавы готовили из элементов чистотой выше 99,9 % в эвакуированных кварцевых ампулах при температуре на 100 °С выше температуры ликвидуса. Образцы охлаждали на воздухе, гомогенизировали и закаливали в воду. Исследование проводили методом рентгеновского анализа.

Найдено, что сплав $Pd_{74}In_5Te_{21}$ содержит гомогенную фазу *Z*-типа. Сплав, имеющий состав $Pd_{75}In_{12,5}Te_{12,5}$ наряду с *Z*-фазой, содержит 10 % фазы $Pd_3In$. Сплав $Pd_{70}In_7Te_{23}$ состоит практически из фазы *Y* [634].

*Pd — Ho — Sn.* Исследована структура тройного соединения PdSnHo типа $Fe_2P$, $a$=0,7433, $c$=0,3979 нм, $c/a$=0,535; $V$=6,346× ×$10^{-2}$ нм³ [377].

*Pd — Er — Sn.* Исследована структура тройного соединения PdSnEr типа $Fe_2P$, $a$=0,743, $c$=0,394 нм, $c/a$=0,53; $V$=6,281·$10^{-2}$ нм³ [377].

*Pd — Tm — Sn.* Исследована структура тройного соединения PdSnTm типа $Fe_2P$, $a$=0,742, $c$=0,392 нм, $c/a$=0,53; $V$=6,246·$10^{-2}$ нм³ [377].

*Pd — Lu — Sn.* Исследована структура тройного соединения PdSnLu типа $Fe_2P$, $a$=0,7513 нм, $c$=0,3783 нм, $c/a$=0,503; $V$=6,164× ×$10^{-2}$ нм³ [377].

*Pd — U — Ni.* Систему исследовали методом микроскопического, рентгеновского и дифференциально-термического анализов.

Построена диаграмма состояния Pd угла системы до содержания 76 % (ат.) Pd в части, касающейся превращений в твердом состоянии. Поверхность солидуса имеет минимальную температуру 1180 °С. Область α-твердого раствора при 950 °С, проходящая по линии содержания 15 % (ат.) U, с понижением температуры сокращается до 9 % (ат.) U на стороне Pd — U и до ~2 % (ат.) U вблизи стороны Pd — Ni. При температуре ниже 950 °С вблизи Ni угла происходит распад тройного твердого раствора [652].

*Pd — Tl — C.* В тройном сплаве состава $Pd_{74}Tl_{24,5}C_{1,5}$ обнаружена кристаллическая структура типа $L6_0$. Прибавка C не вызывает изменений периодов решетки двойной фазы. Сплав однофазен, графита в нем нет [266].

*Pd — Tl — Te.* Сплавы готовили из элементов, чистотой выше 99,9 %, в эвакуированных кварцевых ампулах при температуре на 100 °С выше температуры ликвидуса. Образцы охлаждали на воздухе, гомогенизировали и закаливали в воду. Исследование проводили методом рентгеновского анализа.

В системе при температуре 480 °С найдена гомогенная фаза при составе $Pd_{73}Tl_8Te_{19}$ [634].

*Pd — Si — Sb.* Изучены механические свойства быстро закаленных, частично аморфных (в исходном состоянии) сплавов составов $Pd_{82}Si_{18}Sb_x$ ($8 \leqslant x \leqslant 15$). Высокие свойства сплавов определяются их микроструктурой, состоящей из дисперсных (<1 мкм) дендритов пластичного, сверхпересыщенного раствора Si и Sb в Pd, внедренных в аморфную матрицу [653].

*Pd — Si — Te.* Сплавы готовили из элементов, чистотой выше 99,9 %, в эвакуированных кварцевых ампулах при температуре на 100° выше температуры ликвидуса. Образцы охлаждали на воздухе, гомогенизировали и закаливали в воду. Исследование проводили методом рентгеновского анализа.

В системе обнаружена область существования тройной *Z*-фазы [634].

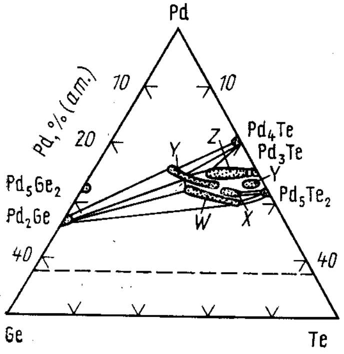



Рис. 5.335. Изотермическое сечение системы Pd—Ge—Te

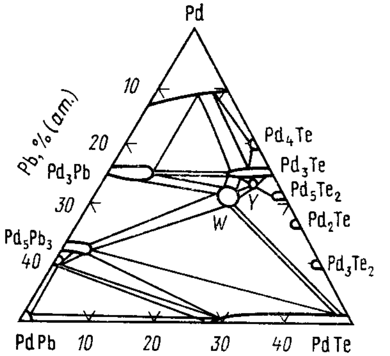



Рис. 5.336. Изотермическое сечение системы Pd—Pb—Te

*Pd — Ge — Ni.* Изучены фазовый состав и структура сплавов системы, а также кристаллическая структура некоторых фаз. NiPdGe (структурный тип PdFCl) исследована ниже 600 °C и имеет параметры: $a$=0,35952, $b$=0,62716 нм. $Ni_2Pd_4Ge$ (структурный тип $Fe_2P$) существует ниже 500 °C [634].

*Pd — Ge — C.* Сплав состава $Pd_3Ge$, выплавленный в графитовом тигле, содержит соединение $Pd_2Ge$ и неизвестную фазу, наблюдаемую в двойной системе Pd — Ge [266].

*Pd — Ge — Te.* Использовали исходные металлы чистотой более 99,9 %.

Сплавы синтезировали в кварцевых ампулах при температуре на 100 °C выше температуры плавления и охлаждали на воздухе. Гомогенизировали при 480 °C в течение 12 ч и закаливали в воде. Исследование проводили рентгеновским методом.

Построено изотермическое сечение системы при 480 °C (рис. 5.335). Найдены три промежуточные фазы: *W* в интервале $Pd_{72}Ge_{13}Te_{15}$ — $Pd_7Ge_{0,4}Te_{26}$; *Y* в интервале $Pd_{75}Ge_{16}Te_{0,9}$ — $Pd_{75}Ge_{0,5}Te_{22}$; *X* в интервале $Pd_{72}Ge_{0,7}Te_{21}$—$Pd_{72}Ge_{0,4}Te_{24}$. Фаза *W* обладает структурой типа $Pd_5Sb_2$, фаза *X* — $Pd_5Sb_5$, фаза *Y* — $Pd_8Sb_3$ [634].

*Pd — Sn — C.* В тройном сплаве $Pd_{74,5}Sn_{25}C_{0,5}$ обнаружена тетрагональная фаза, представляющая собой в двойной системе нестабильное соединение. С стабилизирует эту фазу. Периоды решетки фазы: $a$=0,408, $c$=0,380 нм, $c/a$=0,93 [266].

*Pd — Sn — Te.* Сплавы готовили из элементов, чистотой более 99,9 %, в эвакуированных кварцевых ампулах при температуре на 100 °C выше температуры ликвидуса. Образец охлаждали на воздухе, гомогенизировали и закаливали в воду. Исследование проводили рентгеновским методом.

Обнаружены соединения: $Pd_{73}Sn_{10}Te_{17}$ со структурой типа $Pd_8Sn_3$ и периодами решетки $a$=0,765, $c$=4,288 нм, $c/a$=5,70; $Pd_{70}Sn_7Te_{22}$ со структурой типа $Pd_5Sb_2$ с периодами решетки $a$=0,766, $c$=1,392 нм, $c/a$=1,817 [634].

*Pd — Pb — Bi.* Методами рентгеновского анализа проведено исследование кристаллических структур тройных интерметаллических соединений $Pd_2PbBi$ и $Pd_4PbBi_3$.

Фаза $Pd_2PbBi$ собственного типа. Пространственная группа $C_{2v}^{12} C_{cm}^{2} 1$. Периоды решетки равны: $a$=0,7150, $b$=0,868, $c$=1,0531 нм.



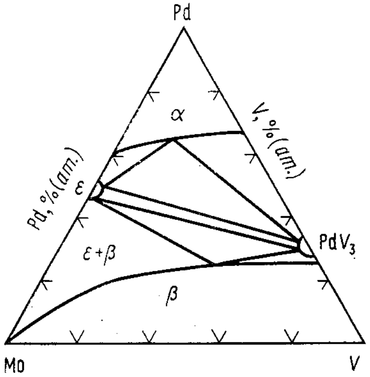



Рис. 5.337. Изотермическое сечение системы Pd—V—Mo

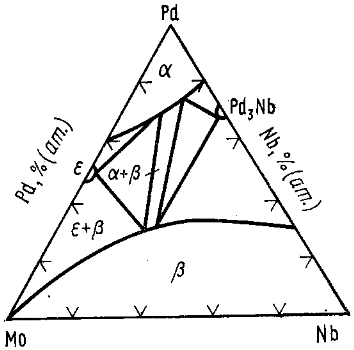



Рис. 5.338. Изотермическое сечение системы Pd—Nb—Mo

Фаза $Pd_4PbBi_3$ собственного типа. Пространственная группа $C_s^3 cm$. Периоды решетки равны: $a$=0,7171, $b$=0,8674, $c$=0,5575 нм [655].

*Pd — Pb — C.* Выплавленный в графитовом тигле сплав $Pd_3Pb$ не обнаруживает заметного количества С и обладает однофазной структурой двойного сплава с $a$=0,404 нм [266].

*Pd — Pb — Te.* Исходные металлы имели чистоту более 99,9 %.

Сплавы синтезировали в кварцевых ампулах при температурах на 100 °C выше температур начала плавления. Гомогенизировали при 480 °C в течение 12 ч и закаливали в воде. Исследование проводили рентгеновским методом.

Построена изотерма при 480 °C (рис. 5.336). Найдены тройные фазы: *W* со структурой типа $Pd_5Sb_2$, *X* со структурой типа $Pd_5Sb_2$ и *Y* со структурой типа $Pd_8Sb_3$ [634].

*Pd — V — Mo.* Исходными металлами для приготовления сплавов служили: Mo 99,9 %, Pd 99,9 %, V марки ВЭЛ-1.

Сплавы готовили в дуговой печи в инертной атмосфере, гомогенизировали при 1400 °C и отжигали под закалку с 1050, 800 и 600 °C. Исследование проводили методами микроструктурного, рентгенофазового, термического анализов, измерением твердости и микротвердости. Проводили потенциодинамическое исследование коррозионной стойкости в кислотных и щелочных растворах и исследование жаростойкости по изменению массы.

Построены изотермические сечения системы при 1050, 800 и 600 °C (рис. 5.337), ряд политермических сечений и диаграмма плавкости. Расположение фазовых областей диаграммы определяется глубиной проникновения двойных соединений. Найдены широкие области твердых растворов на основе компонентов [1].

*Pd — V — Co.* Использовали: V чистотой 99,5 % и Co 99,5 %. Сплавы выплавляли в высокочастотной печи в вакууме и отливали в кокиль. Слитки отжигали при 1000 °C, закаливали в воде и проковывали на ротационно-ковочной машине. Образцы отжигали в кварцевых (или стеклянных) ампулах в интервале 1050—1120 и 300—1000 °C в течение 3—5 ч и 30 мин соответственно. Исследование проводили методами

[1] *Алиханова А. П.* Исследование сплавов Mo с Pd, V и Nb: Автореф. канд. дис. М., 1978.

микроструктурного, рентгеновского и дилатометрического анализов, измерением электросопротивления, твердости и эффекта Холла.

Построена фазовая диаграмма разреза $Pd_3V$ — $Co_3V$. Эвтектоидная точка располагается при ~55 % (ат.) $Pd_3V$ [656].

*Pd — V — Ni.* Использовали: V чистотой 99,5 %, Ni 99,9 %.

Сплавы выплавляли в высокочастотной печи в вакууме и отливали в кокиль. Слитки отжигали при 1000 °С, закаливали в воде, проковывали на ротационно-ковочной машине. Отжиг проводили в кварцевых или стеклянных ампулах в интервале 1050—1120 и 300—1000 °С в течение 3—5 ч и 30 мин соответственно. Исследования проводили методом рентгеновского анализа, измерением электросопротивления, твердости и эффекта Холла.

Выявлено снижение температуры упорядочения в решетке γ-твердого раствора от 1045 для $Ni_3V$ до 815 °С для $Pd_3V$. Сплавы, закаленные с 1100 °С, имеют г. ц. к. решетку с периодом, изменяющимся от 0,356 ($Ni_3V$) до 0,385 нм ($Pd_3V$). Упорядоченная фаза γ″ имеет решетку $Al_3Ti$, тетрагональность которой уменьшается от $Ni_3V$ к $Pd_3V$ [656].

*Pd — Nb — Mo.* Исходными материалами для приготовления сплавов служили: Mo 99,9 %, Pd 99,9 %, Nb 99,85 %.

Сплавы готовили в дуговой печи в инертной атмосфере, гомогенизировали при 1400 °С и отжигали под закалку с 1050, 800 и 600 °С. Исследование проводили методами микроструктурного, рентгенофазового и термического анализов, измерением твердости и микротвердости. Проводили потенциодинамическое исследование коррозионной стойкости в кислотных и щелочных растворах и жаростойкости по изменению массы.

Диаграмма состояния представлена в виде изотермических сечений при 1050, 800 и 600 °С (рис. 5.338), а также диаграммы плавкости. Диаграмма характеризуется наличием рядов непрерывных твердых растворов на основе Pd и двойных сплавов Mo и Nb, а также областями однородности исходных двойных соединений (по данным А. П. Алихановой).

*Pd — As — Sb.* При исследовании системы обнаружены тройные интерметаллические соединения со структурами типа $FeS_2$: $Pd_{33}As_{33}Sb_{34}$ ($a$=0,622 нм); $Pd_{33}As_{28}Sb_{39}$ ($a$=0,624 нм); $Pd_{33}As_{20}Sb_{47}$ ($a$=0,630 нм); $Pd_{33}As_{14}Sb_{53}$ ($a$=0,632 нм) [612].

*Pd—As—Bi.* Для приготовления сплавов использовали металлы чистотой выше 99,9 %.

Исследование проводил методом рентгеновского анализа.

В системе наблюдается образование трех тройных химических соединений: $PdAs_{0,3}Bi_{0,7}$, $Pd_6AsBi$ и *A*. Соединение $PdAs_{0,3}Bi_{0,7}$ обладает структурой типа NiAs с $a$=0,403, $c$=0,5735 нм (рис. 5.339) [612].

*Pd — Sb — Mn.* Методом спектроскопии Мессбауэра и дифракции рентгеновских лучей исследовали влияние механических и термических обработок на структуру и свойства сплава $Pd_2MnSb$, полученного индукционным сплавлением компонентов [657].

*Pd—Sb—Te.* Исходные металлы имели чистоту более 99,9 %.

Сплавы синтезировали в кварцевых ампулах при температурах на 100 °С выше температуры начала плавления. Гомогенизировали при 480 °С в течение 12 ч и закаливали в воде. Исследование проводили рентгеновским методом.

Построена изотерма при 480 °С (рис. 5.340). Найдены тройные фазы: *W* со структурой типа $Pd_5Sb_2$, *X* со структурой типа $Pd_5Sb_2$, *Y* со структурой типа $Pd_8Sb_3$ и *Y′*, расположенная в области составов $Pd_{73}Sb_4Te_{23}$ [634]

*Pd — Bi — Te.* В работе использовали исходные металлы чистотой выше 99,9 %.



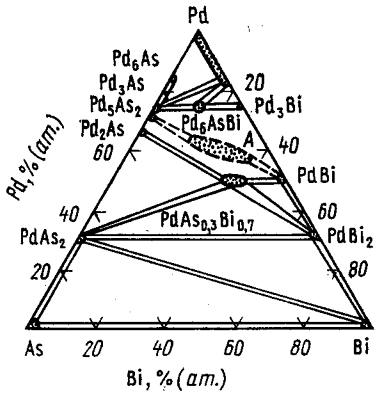



Рис. 5.339. Изотермическое сечение системы Pd—As—Bi

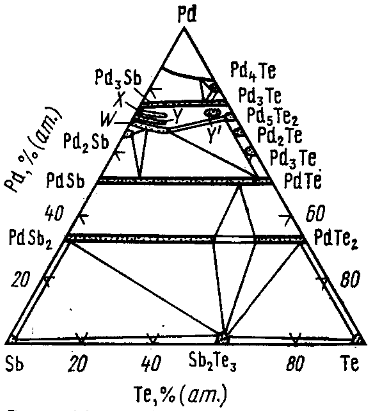



Рис. 5.340. Изотермическое сечение системы Pd—Sb—Te

Сплавы синтезировали при температуре на 100 °С выше температуры начала плавления в эвакуированных кварцевых ампулах. Охлаждали на воздухе, гомогенизировали при 480 °С в течение 12 ч и закаливали в воде. Исследование проводили рентгеновским методом.

Построено изотермическое сечение системы при 480 °С (рис. 5.341). Найдены три тройные фазы: *W* в интервале $Pd_{70}Bi_{20}Te_{10}$ — $Pd_{72}Bi_{16}Te_{12}$; *X* в интервале $Pd_{72,5}Bi_{26}Te_{1,5}$ — $Pd_{72}Bi_{18}Te_{10}$; *Y* в интервале $Pd_{73}Bi_{23}Te_4$ — $Pd_{73}Bi_{17}Te_{10}$.

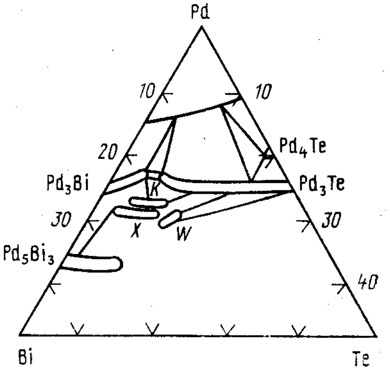



Рис. 5.341. Изотермическое сечение системы Pd—Bi—Te

Фазы принадлежат следующим структурным типам: *W* — $Pd_5Sb_3$; *X* — $Pd_5Sb_3$; *Y* — $Pd_8Sb_3$.

Найдена широкая область твердых растворов Bi и Te в Pd [634].

*Pd — Mo — Ni.* С помощью методов физико-химического анализа построены изотермические сечения системы при 1000 и 700 °С. Установлена широкая область твердых растворов, прилегающих к системе Pd — Ni. Растворимость Pd в соединениях Ni с Mo не превышает 5 % (ат.). Новых тройных фаз не обнаружено [658].

*Pd — W — Re.* Использовали порошки W, Pd и Re чистотой 99,8 % каждый.

Сплавы готовили спеканием спрессованных порошков в вакууме при 1400 °С и шестикратным переплавом в дуговой печи в атмосфере гелия. Литые и деформированные холодной прокаткой образцы, отожженные ступенчато по режиму 1500 °С 6 ч, 1300 °С 6 ч, 1000 °С 20 ч, исследовали методом микроструктурного анализа, измерением твердости, удельного электросопротивления, абсолютной т. э. д. с. Оптическим методом определяли температуру начала плавления сплавов.

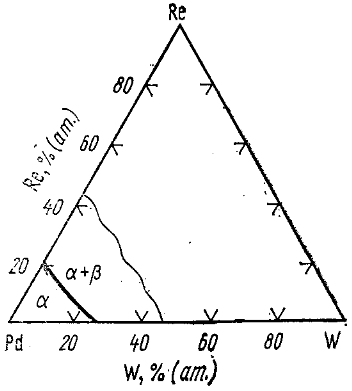



Рис. 5.342. Изотермическое сечение системы Pd—W—Re

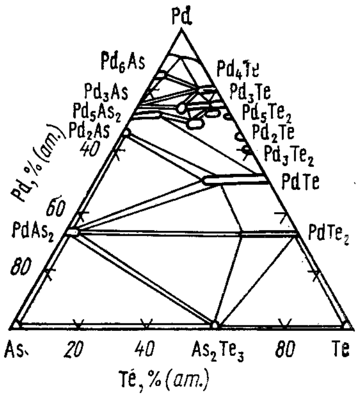



Рис. 5.343. Изотермическое сечение системы Pd—As—Te

Систему исследовали по пяти разрезам, параллельным стороне W — Re, с содержанием 95, 90, 85, 80, 75 % (по массе) Pd. Представлена фазовая диаграмма Pd угла тройной системы при 1000 °C (рис. 5.342).

Найдено, что увеличение содержания Re понижает температуру плавления сплавов, увеличивает твердость, понижает удельное электросопротивление (по данным А. П. Алихановой).

*Pd — W — Ru.* С использованием различных методов физико-химического анализа построен Pd угол системы. Изучено влияние легирования Ti, V, W (в области твердого раствора) на электрические и механические свойства коррозионно- и износостойкого сплава Pd — 8 % Ru [266].

*Pd—P—Te.* Сплавы готовили из элементов, чистотой выше 99,9 %, в эвакуированных кварцевых ампулах при температуре на 100 °C выше температуры солидуса. Образцы охлаждали на воздухе, гомогенизировали и закаливали в воде. Исследование проводили методом рентгеновского анализа.

При составе $Pd_{73}P_4Te_{23}$ обнаружена тройная фаза $Y'$, а при составе $Pd_{70}P_4Te_{26}$ — тройная фаза $W'$ [634].

*Pd — As — Te.* Использовали металлы, чистотой более 99,9 %.

Сплавы синтезировали в кварцевых ампулах при температурах на 100 °C выше температур начала плавления. Гомогенизировали при 480 °C в течение 12 ч и закаливали в воде. Исследование проводили рентгеновским методом.

Построена изотерма при 480 °C (рис. 5.343). Найдены тройные фазы: $W$ — структурный тип $Pd_5Sb_2$, $Y$ — тип $Pd_8Sb_3$ и $Y'$ [634].

*Pd — S — Te.* Сплавы готовили из элементов чистотой выше 99,9 % в эвакуированных кварцевых ампулах при температуре на 100 °C выше температуры ликвидуса. Образцы охлаждали на воздухе, гомогенизировали и закаливали в воде. Исследование проводили методом рентгеновского анализа.

Сплав $Pd_{72}S_3Te_{25}$ при 480 °C состоит практически из фазы $Z$. $Y'$-фаза найдена в сплавах $Pd_{71}S_3Te_{23}$ и $Pd_{70}S_5Te_{25}$ при 400 °C [634].

*Pd—Se—Te.* При исследовании системы обнаружены интерметаллические соединения со структурами типа $CdI_2$: $Pd_{33}Se_{33}Te_{34}$ ($a$=0,39, $c$=0,498 нм); $Pd_{33}Se_{24}Te_{43}$ ($a$=0,392, $c$=0,5 нм); $Pd_{33}Se_{12}Te_{55}$ ($a$=0,396, $c$=0,504 нм) [612].



Сплавы готовили из элементов чистотой выше 99,9 % в эвакуированных кварцевых ампулах при температурах на 100 °C выше температуры ликвидуса. Образцы охлаждали на воздухе, гомогенизировали и закаливали в воде. Исследование проводили методом рентгеновского анализа.

Найдено, что при 400 °C сплав $Pd_{73}Se_3Te_{24}$ содержит $Z$-фазу, а сплав $Pd_{72}Se_2Te_{25}$ содержит $Y'$-фазу и 20 % соединения $Pd_9Se_8$ [634].

*Pd — Fe — Mn.* Исследована намагниченность сплава системы, содержащего 0,35 % (ат.) Fe и 0,5 % (ат.) Mn в полях до 117 А/м при 1,5 и 4,2 К. Отмечено, что по сравнению с двойными сплавами Pd—Mn происходит изменение формы кривой намагничивания. Намагниченность уменьшается при увеличении концентрации Mn [659].

*Pd — Mn — Co.* Использовали металлы чистотой: Co 99,5 %, Mn электролитический 99,9 %, Pd 99,8 %.

Сплавы готовили в индукционной печи в атмосфере аргона. Исследование выполняли методами микроструктурного и термического анализов.

Построена поверхность ликвидуса тройной системы в виде изотермических сечений. Эвтектические линии, выходящие из системы Pd—Mn в тройной системе, имеют минимумы при (30—35) % Co. При увеличении содержания Co наблюдается повышение эвтектической температуры, которая достигает максимума при 1330 °C [660].

*Pd — Mn — Ni.* Использовали: Ni 99,9 %, губку Pd 99,6 %, электролитический Mn.

Сплавы, богатые Mn, выплавляли в спеченных корундовых тиглях в атмосфере очищенного аргона. Исследование проводили методами металлографического, рентгеновского и термического анализов.

Представлена проекция поверхности ликвидуса в системе Pd — Mn — Ni. γ-фазы систем Pd — Mn, Pd — Ni, Ni — Mn образуют непрерывный ряд твердых растворов: $E_1=\gamma_1+\beta_1$ и $E_2=\gamma_4+\beta_2$, и соединяются куполообразной поверхностью, простирающейся по направлению к стороне Ni — Mn. Кривая проходит плоский минимум при 38 % Ni, 9 % Pd и 53 % Mn и температуре 960 °C. Представлены проекции равновесия в жидком и твердом состояниях. Приведены изотермические и политермические разрезы (рис. 5.344).

Для шести тройных сплавов с 10 % Mn измерены электросопротивление, магнитная восприимчивость, модуль упругости, коэрцитивная сила, твердость в зависимости от вида термообработки [661].

*Pd — Fe — Co.* Использовали Fe и Co электролитические, Pd губчатый, аффинированный.

Сплавы готовили в высокочастотной печи под слоем буры с хлоридом бария или в печи ТВВ-2 в атмосфере аргона, отжигали длительное время (порядка 3000 ч) и закаливали с температур 1000, 900, 800, 750, 700 и 600 °C в ледяной воде. Исследование проводили микроструктурным и термическим методами анализа.

Построена диаграмма состояния системы в виде разрезов с постоянным содержанием 2, 5, 10, 20, 30, 40 и 50 % (ат.) Pd [662]. Обнаружены полиморфные $\alpha \rightleftarrows \gamma$-превращения.

Построены политермические разрезы: $Pd_3Fe$ — Co, $Pd_3Fe$ — FeCo, PdFe — Co, PdFe — PdCo, FeCo — Pd, а также проекции границ фазовых областей при комнатной температуре [663].

Приведены изотермы ликвидуса системы (рис. 5.345). Установлено, что компоненты [при содержании от 0 до 90 % (ат.) Pd] образуют между собой непрерывный ряд твердых растворов [664].

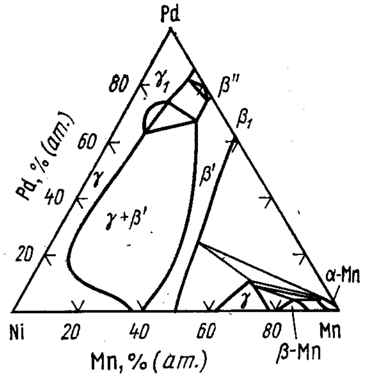



Рис. 5.344. Изотермическое сечение системы Pd—Mn—Ni

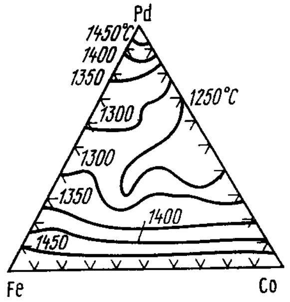



Рис. 5.345. Проекция поверхности ликвидуса системы Pd—Fe—Co

*Pd — Fe — Ni.* Использовались Fe-армко; Ni электролитический; Pd, полученный восстановлением муравьиной кислотой.

Сплавы получали расплавлением в криптольной печи в корундовых тиглях под слоем хлорида бария. Исследование проводили методом термического анализа.

Приведены диаграммы плавкости разрезов с постоянным содержанием от 90 до 10 % (ат.) Pd и изотермы поверхности ликвидуса системы [665].

*Pd—Fe—Pt.* Рассчитана модель диаграммы состояния псевдобинарных сплавов $Fe(PtPd)_3$ со структурой типа $Cu_3Au$. Вычислены свободная энергия и некоторые магнитные свойства сплавов. Переход из антиферромагнитного состояния в ферромагнитное в сплавах $Fe(Pd_xPt_{1-x})_3$ происходит при $x \approx 0,5$ [9]. Измерена т. э. д. с. атомно-упорядоченных сплавов $(Pd_xPt_{1-x})_3Fe$ в интервале 20—350 К и при концентрации $0<x<1$ [666]. Определена зависимость температуры Кюри сплавов $(Pd_xPt_{1-x})_3Fe$ от концентрации и давления [667]. Исследовано магнитное состояние упорядоченных сплавов системы $Fe(Pt_\alpha Pd_{1-\alpha})_3$. Проведены нейтронно-дифракционные измерения при 4,2 К на 15 сплавах [668]. Для сплава $Pt_{12,5}Pd_{37,5}Fe_{50}$ в приближении когерентного потенциала рассчитано электросопротивление, обусловленное рассеиванием электронов проводимости нерегулярным статическим кулоновским полем и неоднородностями спиновой системы. Исследовано высокотемпературное электросопротивление [669].

*Pd — Fe — H.* Исследовано электросопротивление сплавов системы в области температур 4,2—300 К [670].

*Pd — Fe — Si.* Исследовали магнитную восприимчивость аморфных сплавов $Fe_xPd_{80-x}Si_{20}$ ($\chi$=13, 20) [671].

*Pd — Fe — P.* В системе методом быстрой закалки из жидкого состояния получены аморфные сплавы Pd — (13—44) % (ат.) Fe—(15—22) % (ат.) P и рентгенографически изучена их структура. Наблюдалось линейное соотношение между составом и межатомным расстоянием, подобное закону Вегарда в кристаллах. Сплавы, вероятно, имеют тетраэдральную ячейку, которая присутствует уже в расплаве [377].

*Pd — Fe — O.* Проведено исследование магнитных свойств упорядочивающихся сплавов системы [672].



*Pd — Co — Ni.* Использовали: Ni электролитический; Pd 99,99 %; Co, содержащий не более 0,01 % C.

Сплавы готовили в корундизовых тиглях в криптольной печи под слоем хлорида бария. Исследовали методами термического и металлографического анализов, измерением твердости, электросопротивления и температурного коэффициента электросопротивления.

Приведены диаграммы состояния ограничивающих двойных систем и изотермы ликвидуса системы. Установлено образование непрерывного ряда твердых растворов.

Изменение свойств сплавов в зависимости от состава в разрезах с постоянным содержанием Pd происходит по кривым различной формы, не сходным для двойных систем с непрерывным рядом твердых растворов [673].

*Pd — Co — Si.* Исследовали магнитную восприимчивость аморфных сплавов $Co_xPd_{80-x}Si_{20}$ ($x$=8, 10), а также эффект Холла сплавов $Pd_{80-x}Si_{20}Co_x$ ($x$=2, 4, 6) [674].

*Pd — Co — Pt.* Рассчитано электросопротивление тройного сплава $Pt_{37,5}Pd_{12,5}Co_{50}$, обусловленное рассеянием электронов проводимости нерегулярным статическим кулоновским полем и неоднородностями спиновой системы. Приведены результаты измерения высокотемпературного электросопротивления сплава [675].

*Pd — Ni — Pt.* Систему исследовали методами термического и микроструктурного анализов, измерением твердости, температурного коэффициента электросопротивления и механических свойств.

Установлено, что сплавы системы представляют собой непрерывный ряд твердых растворов. Температура плавления сплавов повышается со стороны Pd — Ni к Pt углу. Свойства сплавов системы изменяются по отдельным разрезам по плавным кривым, характерным для твердых растворов в двойных системах [266].

*Pd — Si — Ni.* Использовали металлы чистоты 99,9 %. Сплавы, содержащие менее 40 % (ат.) Si, выплавляли в высокочастотной печи в эвакуированных кварцевых ампулах; отжигали при 800 °C в течение 2 сут и закаливали в воде. Сплавы с содержанием более 40 % (ат.) Si выплавляли в дуговой печи. Исследование проводили методом рентгеновского анализа на порошках с применением камеры Гинье. Порошки отжигали при 700 °C в течение одних суток и закаливали в воде.

Построено изотермическое сечение тройной диаграммы при 800 °C (рис. 5.346). Установлено существование новой тройной фазы $Ni_{18}Pd_7Si_9$ (структурный тип $Pd_{25}Ge_9$) с периодами решетки $a$=0,6835, $c$=0,9916 нм. Предполагается, что фаза $NiPd_2Si$, найденная в системе, подобна фазе $Pd_3Si$ (типа $Fe_3C$) [676].

*Pt — Cu — Zn.* На основании рентгеновского исследования отмечается сложный характер взаимодействия в системе. Установлено существование нескольких химических соединений, образование которых определяется концентрацией валентных электронов. Наряду с фазами, известными в двойных системах, обнаружены тройные соединения нового типа [9].

*Pt — Cu — Fe.* Методами физико-химического анализа установлено, что все сплавы системы с содержанием более 20 % (ат.) Pt являются твердыми растворами. При понижении температуры наблюдается образование тройного соединения $Pt_2FeCu$ при 1200 °C [9].

*Pt — Cu — Ni.* Сплавы системы кристаллизуются с образованием непрерывных рядов твердых растворов. Тройных соединений в системе не обнаружено [9].

*Pt — Cu — O.* В работе использовали: порошки Cu и Pt чистотой 99,9 % и CuO высокой чистоты.

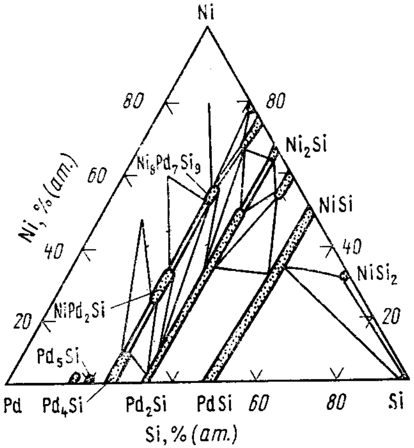



Рис. 5.346. Изотермическое сечение системы **Pd—Si—Ni**

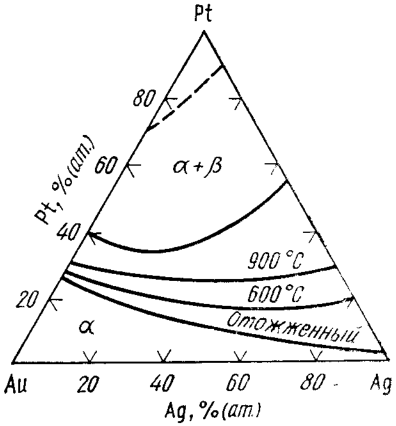



Рис. 5.347. Проекция диаграммы состояния **Pt—Ag—Au**

Спрессованные брикеты из Cu и Pt отжигали при 1100 °C 36 ч в тиглях из $Al_2O_3$ в атмосфере ($CO+CO_2$). Образцы использовали как шихтовой материал в смесях с оксидами меди. Оксид меди отжигали на воздухе при 900 и 1050 °C по 12 ч для получения $Cu_2O$. Брикеты сплавов с Pt и оксидами Cu спекали в вертикальной трубчатой печи и охлаждали при комнатной температуре. Необходимое давление кислорода в газовой фазе достигали по методу Даркена — Гурри. Исследование проводили методами микроструктурного и рентгеновского анализов.

Построены изотермические сечения системы при 1000 и 1200 °C в области Pt — CuO — Cu. Показано смещение фазовых границ в зависимости от равновесного давления кислорода [677].

*Pt — Ag — Au.* Использовали: Au с содержанием 0,01 % примесей; Pt аффинированную; Ag, восстановленное глюкозой из AgCl.

Сплавы готовили расплавлением в высокочастотной печи в корундизовых тиглях. Исследование проводили методами микроскопического и термического анализов, измерением твердости, механических и электрических свойств.

Приведена диаграмма равновесия системы (рис. 5.347). Установлено наличие моновариантной перитектической реакции образования тройного α-твердого раствора, богатого Au и Ag. Растворимость Au и Ag ограничивается при добавлении Pt и при 10 % (ат.) Pt образуется β-твердый раствор. Добавление Ag к сплавам Au с Pt сужает область α-твердого раствора [678].

*Pt — Au — Ni.* Использовали: Au 99,99 %, Ni 99,998 %, Pt 99,9 %. Сплавы готовили в тиглях из $Al_2O_3$ в защитной атмосфере (смесь $N_2$ и 10 % $H_2$); отжигали при 1260—812 °C в течение 300—800 ч. Исследование выполняли методами микроструктурного и микрорентгеноспектрального анализов. Кроме того, проведен расчет ряда изотерм системы. Получено хорошее совпадение экспериментальных и рассчитанных изотермических сечений системы при 812 (рис. 5.348), 950, 1000, 1150 и 1260 °C [679].

*Pt — Zn — Cd.* В системе было обнаружено существование нескольких электронных соединений. Соединение $Pt_2ZnCd$ обладает тетрагональной структурой типа CuAu с $a=0{,}290$, $c=0{,}724$ нм. Соединение $Pt_3Zn_{4,4}Cd_{0,6}$ обладает гексагональной структурой типа $Th_3Pd_5$ с $a=0{,}705$, $c=0{,}279$ нм. Соединение $Pt_3Zn_2Cd_4$ обнаружило стабильную структуру $Ti_2Ni$ в интервале температур 315—750 °C с $a=1{,}186$ нм [602].



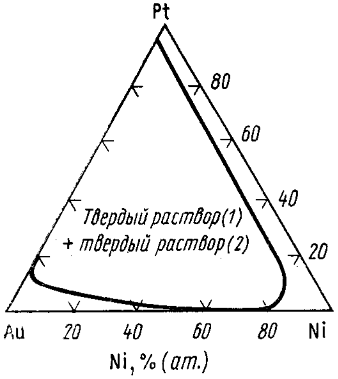



Рис. 5.348. Изотермическое сечение системы Pt—Au—Ni

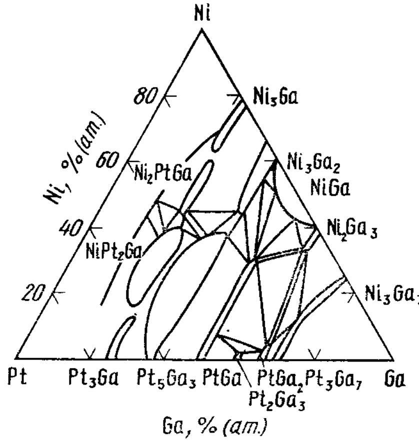



Рис. 5.349. Изотермическое сечение системы Pt—Ga—Ni

*Pt — Zr — O.* Для приготовления сплавов использовали $ZrO_2$. Сплавы готовили в дуговой печи. Исследование проводили методами микроскопического и рентгеновского анализов и измерением плотности.

Построен изотермический разрез системы при 600 °C с определением границ существования фазы типа $Ti_2Ni$(ε) [(61,5—62) % (ат.) Zr, 25 % (ат.) Pt, (13,5—13) % $O_2$]. ε-фаза имеет кубическую решетку с параметром $a_0=1{,}2485\pm0{,}0006$ нм при 13,5 % (ат.) $O_2$ и $a_0=1{,}2509+$ $+0{,}0001$ нм при 13 % (ат.) $O_2$ [585].

*Pt—Y—Fe.* На сплавах системы, имеющих составы $Y(Fe_{1-x}A_x)$, где *A* — Pt, Co, Al, измерены сверхтонкие поля $^{89}Y$, $^{19}Co$, $^{127}Al$ [680].

*Pt — Ga — Ge.* Смесь компонентов нагревали в кварцевых ампулах в высокочастотной печи, а затем плавили в дуговой печи. Гомогенизировали в течение 2 сут при 800 °C. Исследования проводили методами рентгеновского и металлографического анализов.

Построены изотермические сечения системы при 800, 700 и 200 °C. При 800 °C найдены тройные фазы: $Pt_6GaGe$ типа $U_3Si$, $a=0{,}549$, $c=0{,}787$ нм; $Pt_4GaGe$ типа $Ni_2Si$, $a=0{,}790+0{,}2$ нм, $b=0{,}552\pm0{,}2$ нм, $c=0{,}405+0{,}1$ нм; $PtGa_mGe_{1-m}$ периоды изменяются от $a=0{,}608\pm0{,}1$ нм, $b=0{,}673\pm0{,}1$ нм, $c=0{,}370\pm0{,}1$ нм [для 58 % (ат.) Pt+42 % (ат.) Ge] до $a=0{,}619\pm0{,}3$ нм, $b=0{,}566\pm0{,}2$ нм, $c=0{,}362\pm0{,}1$ нм [для 50 % (ат.) Pt, 20 % (ат.) Ga и 30 % (ат.) Ge] [681].

*Pt — Ga — Ni.* Для приготовления сплавов использовали металлы чистотой выше 99,9 %.

Сплавы готовили расплавлением элементов сначала в кварцевой ампуле при 1200 °C, а затем в дуговой печи в атмосфере аргона. Сплавы гомогенизировали при 1200 °C и отжигали при различных температурах. Исследование проводили методом рентгеновского анализа на $CuK_\alpha$-излучении.

Построено изотермическое сечение при 860 °С (рис. 5.349). Найдены тройные фазы $Ni_3PtGa$ со структурой типа $Cu_3Au$ и $NiPt_2Ga$ со структурой типа CuAu [682].

*Pt — Ti — Re.* В системе исследовано влияние электронной концентрации на упорядочение тройных фаз типа CsCl. По разрезу TiRe—TiPt при отношении электрон/атом = 6,2 упорядочения обнаружено не было [9].

*Pt—Ge—Nb.* Измерена $T_К$ в зависимости от состава и термообработки по разрезу $Nb_3Ge — Nb_3Pt$. Кривая зависимости $T_К$ проходит через минимум при 10 % (ат.) Pt, не опускаясь ниже 4,5 К [683].

*Pt — Ge — Ni.* Сплавы готовили из элементов, чистотой 99,5 %, сплавлением в электропечи в атмосфере аргона под давлением $0{,}5 \cdot 10^5$ Па и термообрабатывали при температурах 750, 600 и 400 °С. Исследование проводили методом рентгенофазового анализа.

Построены изотермические сечения системы при 750, 600 и 400 °С. Структуры из области $Ni_N Pt_{N'} Ge_{<25}$ $[N+N'+(<25)=100]$ принадлежат к типу Cu. Фаза $Ni_2PtGe$ относится к типу $Cu_3Au$. Соединение $NiPt_2Ge$ имеет новую структуру, а фаза $Ni_{0,5}Pt_{2,5}Ge$ относится к структурному типу $Zr_3Si$. Соединение $Ni_{1-N}Pt_NGe$ принадлежит к типу MnP (рис. 5.350—5.352) [684].

*Pt — V — Co.* Чистота исходных металлов: V электронно-лучевой плавки 99,97 %, Co электролитический, Pt 99,9 %.

Предварительно спрессованные под давлением $6 \cdot 10^{13}$ Па/м² образцы сплавляли в дуговой печи. Гомогенизировали при 1000 °С в течение 200 ч и закаливали в воду. Исследование проводили методами микроскопического и рентгеновского анализов, измерением твердости и микротвердости.

Установлен характер фазовых равновесий в системе при 1000 °С (рис. 5.353) [9, 685].

*Pt — Nb — Co.* Чистота исходных металлов: Ni электронно-лучевой плавки; Co электролитический, 99,9 %; Pt 99,9 %.

Сплавы готовили в дуговой печи, изучали в литом, гомогенизированном при 1100 °С и закаленном с 1000 °С состояниях. Исследования проводили методами микроструктурного и рентгеновского анализов, измерением твердости и микротвердости.

Установлен характер фазовых равновесий в системе при 1000 °С (рис. 5.354). Обнаружено тройное соединение с гранецентрированной кубической структурой.

*Pt — Ta — Co.* Чистота исходных металлов: Ta электронно-лучевой плавки, 99,9 %; Co электролитический; Pt 99,9 %.

Сплавы готовили в дуговой печи, изучали в литом, гомогенизированном при 1100 °С и закаленном с 1000 °С состояниях. Исследование проводили методами микроструктурного и рентгеновского анализов, измерением твердости и микротвердости.

Установлен характер фазовых равновесий в системе при 1000 °С (рис. 5.355). Обнаружены новые тройные соединения $Ta_5Co_2Pt$, TaCoPt, $Ta(Co_{0,6}Pt_{0,4})_3$. Соединение $Ta(Co_{0,6}Pt_{0,4})_3$ имеет структурный тип $Ni_3Sn$ [9, 686].

*Pt—Cr—Mn.* Сплавы для исследования получали методом дуговой плавки и отжигали при 950 °С.

Рентгеновским методом с использованием Cu $K_\alpha$-излучения были определены периоды решетки в упорядоченных и неупорядоченных сплавах $Pt_3Mn_xCr_{1-x}$. Сплавы имеют кубическую, плотноупакованную структуру.

Изучалась магнитострикция сплавов, которая меняет знак в области составов $0{,}5>x>0{,}3$ [687]. Измерена спонтанная намагниченность



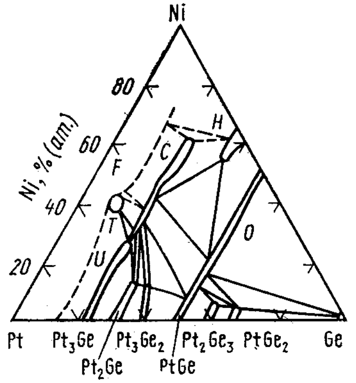



Рис. 5.350. Изотермическое сечение системы Pt—Ge—Ni при 750 °С

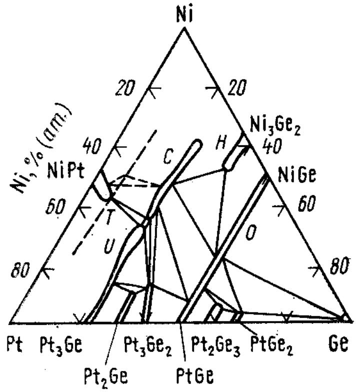



Рис. 5.351. Изотермическое сечение системы Pt—Ge—Ni при 600 °С

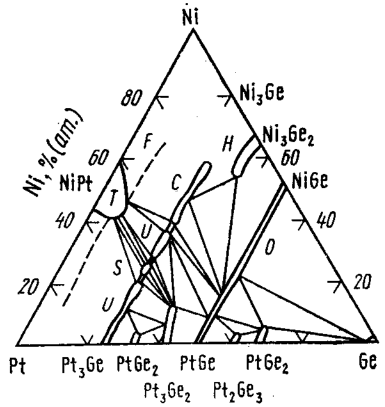



Рис. 5.352. Изотермическое сечение системы Pt—Ge—Ni при 400 °С

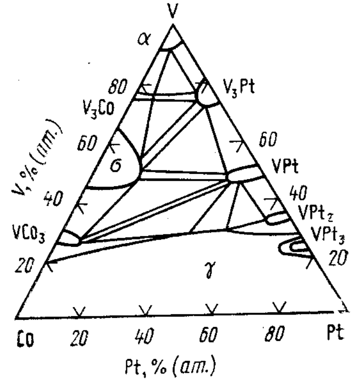



Рис. 5.353. Изотермическое сечение системы Pt—V—Co при 1000 °С

сплавов составов $0 \leqslant x \leqslant 1$. Средний магнитный момент на атом ($\bar{\mu}$) изменяется от $\mu_Б = 5{,}8 \cdot 10^{-24}$ А/м² ($Pt_3Cr$) до $\mu_Б = 1{,}02 \cdot 10^{-23}$ А/м² ($Pt_3Mn$). Температура Кюри ($T_К$) растет от $x=1$ (395 К) до $x=0$ (481 К) и показывает минимум около $x=0{,}8$ [688].

*Pt — Mo — Re.* В системе исследован Mo угол при 1050, 1600 и 1800 °С (рис. 5.356). Определена температура перехода в сверхпроводящее состояние, которая не превышает 6,4 К [9].

Методом микрорентгеноспектрального анализа исследована взаимная диффузия и определен фазовый состав диффузионных зон [689].

*Pt — Fe — Co.* Рассчитано электросопротивление тройного сплава $Pt_{50}Fe_{12,5}Co_{37,5}$. Приведены результаты измерения высокотемпературного сопротивления сплава [690].

*Pt — Fe — Ni.* Методами микроскопического и рентгеновского анализов были изучены сплавы системы после термообработок при 1000—1200, 600 и 475 °С.

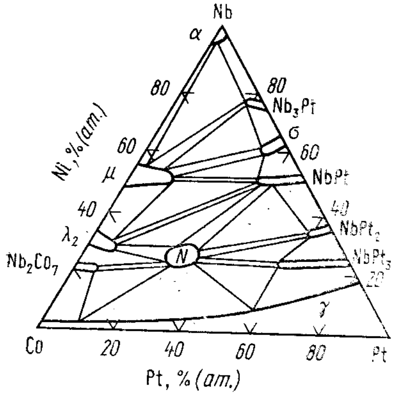



Рис. 5.354. Изотермическое сечение системы Pt—Nb—Co при 1000 °C

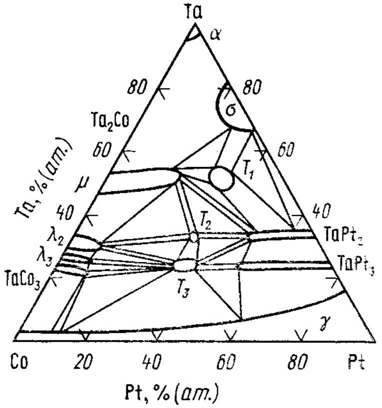



Рис. 5.355. Изотермическое сечение системы Pt—Ta—Co при 1000 °C

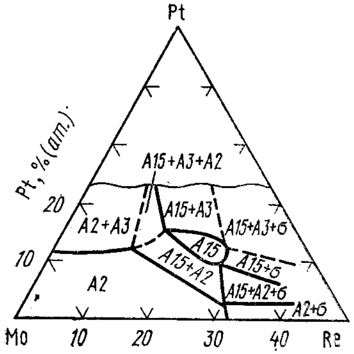



Рис. 5.356. Изотермическое сечение системы Pt—Mo—Re при 1000 °C

Найдено, что при 600 °C между соединениями FePt и NiPt, имеющими упорядоченные тетрагональные структуры типа $L1_0$ ($c/a<1$), наблюдается непрерывная растворимость. При содержании Pt ~ 60 % (ат.) найдены две тетрагональные фазы с близкими значениями $c/a$. Соединения $Fe_3Pt$ и $FePt_3$, обладающие кубической структурой типа $L1_2$, образуют широкие поля тройных твердых растворов. Соединение $FeNi_3$ с кубической решеткой имеет при 475 °C область гомогенности ~ 20—35 % Fe и растворяет <5 % (ат.) Pt. Приведены периоды решеток всех сплавов, отожженных при 600 и 475 °C [691].

Проведено исследование кристаллизации сплава в магнитном поле на сплавах системы, имеющих составы $Pt_{1-x}Ni_xFe$ [692].

*Pt — Co — Ni.* В данной системе исследовано упорядочение сплавов псевдобинарного разреза PtCo — PtNi. Отмечается линейное снижение температуры упорядочения [9].

Другие известные данные о системах, содержащих платину, касающиеся образования в них соединений, приведены в табл. 5.42.

*Ru — Be — Al — Sc.* Исследован ряд сплавов Ru с Al, Be и Sc. Найдено, что добавка 0,1 % Ru к Be, легированному Al и Sc, не оказывает влияния на процесс спекания между 1100 и 1250 °C [374].

*Ru—Mg—U—Fe.* Изучено распределение Ru в несмешивающихся жидких фазах на основе Ni и U с 11 % (по массе) Fe при 950 °C [693].

*Ru—U—Mb—Mo.* Производили измерение твердости сплавов с содержанием 1—2 % (по массе) Ru, 7,5—12 % (по массе) Mo, 2—3 %





КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СОЕДИНЕНИЙ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В СИСТЕМАХ С ПЛАТИНОЙ [377]

| Система | Соединение | Тип структуры | Параметры решетки, мм |
|---|---|---|---|
| Pt—Cu—Al | $Pt_{50}Cu_{25}Al_{25}$ | CuAu | $a=0{,}397$, $c=0{,}350$ |
| Pt—Cu—Ga | $Pt_{50}Cu_{25}Ga_{25}$ | CuAu | $a=0{,}396$, $c=0{,}350$ |
| Pt—Cu—In | $Pt_{50}Cu_{25}In_{25}$ | CuAu | $a=0{,}434$, $c=0{,}374$ |
| Pt—Ag—Mg | $Pt_{50}Ag_{25}Mg_{25}$ | NiAg | $a=0{,}408$, $c=0{,}541$ |
| Pt—Ag—Hg | $Pt_{33}Ag_{33}Hg_{34}$ | NiAs | $a=0{,}408$, $c=0{,}540$ |
| Pt—Ag—Al | $Pt_{50}Ag_{25}Al_{25}$ | NiAs | $a=0{,}409$, $c=0{,}544$ |
| Pt—Ag—Tl | $Pt_{50}Ag_{25}Tl_{25}$ | NiAs | $a=0{,}410$, $c=0{,}547$ |
| Pt—Ag—P | $Pt_2AgP$ | β-Mn | $a=0{,}721$ |
| Pt—Fr—Sn | PtSnFr | $Fe_2P$ | $a=0{,}7406$, $c=0{,}3950$, $c/a=0{,}533$ |
| Pt—Zn—Tl | $Pt_2ZnTl$ | FeSi | $a=0{,}486$ |
| Pt—Zn—Ge | $Pt_2ZnGe$ | FeSi | $a=0{,}489$ |
| Pt—Zn—Pd | $Pt_2ZnPd$ | FeSi | $a=0{,}495$ |
| Pt—Sc—Sn | PtSnSc | $Fe_2P$ | $a=0{,}741$, $c=0{,}362$, $c/a=0{,}49$ |
| Pt—Y—Sn | PtSnY | $Fe_2P$ | $a=0{,}7433$, $c=0{,}3992$, $c/a=0{,}537$ |
| Pt—Gd—Sn | PtSnGd | $Fe_2P$ | $a=0{,}7462$, $c=0{,}4034$, $c/a=0{,}540$ |
| Pt—Tb—Sn | PtSnTb | $Fe_2P$ | $a=0{,}7437$, $c=0{,}4001$, $c/a=0{,}538$ |
| Pt—Dy—Sn | PtSnDy | $Fe_2P$ | $a=0{,}7427$, $c=0{,}3981$, $c/a=0{,}536$ |
| Pt—Tm—Sn | PtSnTm | $Fe_2P$ | $a=0{,}7404$, $c=0{,}3923$, $c/a=0{,}536$ |
| Pt—Yb—Sn | PtSnYb | $Fe_2P$ | $a=0{,}7349$, $c=0{,}3933$, $c/a=0{,}533$ |
| Pt—Lu—Sn | PtSnLu | $Fe_2P$ | $a=0{,}7382$, $c=0{,}3902$, $c/a=0{,}529$ |
| Pt—Ho—Sn | PtSnHo | $Fe_2P$ | $a=0{,}7418$, $c=0{,}3986$, $c/a=0{,}535$ |
| Pt—As—S | $Pt_{33}S_{12}As_{55}$ | $FeS_2$ | $a=0{,}594$ |
| | $Pt_{33}S_{24}As_{43}$ | $FeS_2$ | $a=0{,}593$ |
| | $Pt_{33}S_{34}As_{33}$ | $FeS_2$ | $a=0{,}593$ |
| | $Pt_{33}S_{40}As_{27}$ | $FeS_2$ | $a=0{,}592$ |
| Pt—Sb—Bi | $Pt_{33}Sb_{50}Bi_{17}$ | $FeS_2$ | $a=0{,}648$ [9] |
| | $Pt_{33}Sb_{33}Bi_{34}$ | $FeS_2$ | $a=0{,}657$ [9] |
| | $Pt_{33}Sb_{17}Bi_{50}$ | $FeS_2$ | $a=0{,}659$ [9] |
| Pt—Sb—Te | $Pt_{33}Sb_{60}Te_7$ | $FeS_2$ | $a=0{,}647$ |
| | $Pt_{33}Sb_{55}Te_{12}$ | $FeS_2$ | $a=0{,}647$ |
| | $Pt_{33}Sb_{43}Te_{24}$ | $FeS_2$ | $a=0{,}648$ |
| | $Pt_{33}Sb_{33}Te_{34}$ | $FeS_2$ | $a=0{,}648$ |
| Pt—P—As | $Pt_{33}P_{50}As_{17}$ | $FeS_2$ | $a=0{,}577$ |
| | $Pt_{33}P_{30}As_{34}$ | $FeS_2$ | $a=0{,}584$ |
| | $Pt_{33}P_{17}As_{50}$ | $FeS_2$ | $a=0{,}589$ |
| Pt—Se—Tl | $Pt_{33}Se_{50}Te_{17}$ | $CdF_2$ | $a=0{,}377$, $c=0{,}509$ |
| | $Pt_{33}Se_{33}Te_{34}$ | $CdF_2$ | $a=0{,}38$, $c=0{,}51$ |
| | $Pt_{33}Se_{17}Te_{50}$ | $CdI_2$ | $a=0{,}398$, $c=0{,}513$ |

(по массе) Nb (остальное U) при комнатной температуре и между 300 и 900 °C.

Исследовали коррозионную стойкость в гидротермальных условиях при 260—360 и 410 °C [340].

*RuTi—RuZr—RuHf*. Чистота металлов, использованных для приготовления сплавов, составляла: Ru 99,82 %; Ti 99,88 %; Zr 99,9 %; Hf 99,2 %.

Сплавы готовили в дуговой печи. Квазитройную систему RuTi—RuZr—RuHf исследовали методом симплекс-решеточного планирования эксперимента. Для получения поверхностей «состав — твердость, период решетки, магнитная восприимчивость» при комнатной температуре была выбрана модель четвертой степени приближения. Полученные поверхности соответствуют поверхностям с непрерывной взаимной растворимостью интерметаллических соединений RuTi, RuZr и RuHf [340].

*RuNb—W—Re*. Изложены результаты экспериментального определения удельной теплопроводности, полной полусферической и монохроматической степени черноты Re и сплавов тройных систем (W—25Re—1Ru—1Nb) в интервале 20—2327 °C [694].

*Ru—Cr—Fe—Ni*. Для сплавов Fe, содержащих 20 % (по массе) Cr и соответственно 29 % (по массе) Ni и 13% (по массе) Ru, подсчитаны частотный фактор и энергия активации диффузии рутения [570].

*Ru—Mo—W—Ni*. Получены двухфазные сплавы составов: 1 % (по массе) Ru, (5,8—5) % (по массе) Ni, 90 % (по массе) W и (0,5—3,5) % (по массе) Mo, обладающие при обычной температуре хорошими прочностными свойствами, пластичностью и устойчивостью к окислению. Сплавы получены методом порошковой металлургии [374].

*Ru—Mo—B—C*. Исследовали влияние добавок Pt металлов (среди них Ru) на ковкость образцов из Mo при комнатной температуре. Были приготовлены образцы с содержанием 0,15 % (по массе) Ru и небольшого количества C (или B).

Установлено, что при добавлении к Mo (0,1—0,2) % (по массе) Ru твердость уменьшалась на HV 35—40. Образцы были нековкими. Совместные добавки 0,15 % (по массе) Ru и небольшого количества C (или B) делали образцы мягкими и ковкими (HV уменьшалась на 30 единиц). Ru повышает прочность сплава при высокой температуре [695].

*Ru—W—Fe—Ni*. Методом порошковой металлургии получены сплавы составов: 1 % (по массе) Ru; (0,9—4,5) % (по массе) Fe; (4,5—8,1) % (по массе) Ni; 90 % (по массе) W. При комнатной температуре сплавы имеют высокую твердость и ковкость [374].

*Ru—Rh—Ir—Pt*. По результатам микроструктурного, рентгенофазового и локального рентгеноспектрального анализов, измерения твердости и микротвердости построено изотермическое сечение системы при 1400 °C. Границы фазовых областей представлены в графическом и аналитическом видах [598].

*Ru—Rh—Pd—Pt*. Проведено исследование сплавов системы методами микроструктурного, рентгенофазового, локального рентгеноспектрального анализов, измерением твердости и микротвердости. По результатам исследования построено изотермическое сечение при 1400 °C. Границы фазовых областей представлены в виде уравнений второго порядка [598].

*Rh—Ir—Pd—Pt*. Проведено исследование дислокационной структуры и жаропрочности сплава четверной системы, содержащего 35 % Pd. Показано влияние условий рекристаллизации на технологию изготовления листовых полуфабрикатов [696].

*Pt—Pd—Rh—Ir*. По результатам микроструктурного, рентгенофазового, локального рентгеноспектрального анализов, измерения твердости и микротвердости построено изотермическое сечение системы при



1400 °C. Область несмешиваемости в твердом состоянии прилегает к стороне Pd—Ir и проникает в концентрационный тетраэдр на 20 % (ат.) [598].

*Pd—Cu—Ag—Al*. Для приготовления сплавов использовали Pd чистотой 99,95 %; Ag 99,999 %; Cu 99,99 %; Al 99,9 %.

Плавление проводили в высокочастотной печи в инертной атмосфере. Полученные образцы отжигали с последующим медленным охлаждением. Исследование проводили методами микроструктурного, рентгенографического и термического анализов, измерением твердости и микротвердости.

Установлено, что характер взаимодействия между соединением $(Pd_2Al)_3Cu$ и Ag изображается диаграммой состояния с ограниченной растворимостью компонентов. Сплавы с содержанием менее 5 и более 95 % (ат.) Ag находятся в области расслаивания в жидком состоянии. Температура монотектического равновесия составляет 1007 °C, эвтектического — 832 °C. Соединение $(Pd_2Al)_3Cu$ претерпевает полиморфное превращение при 825 и 335 °C.

Построен лучевой разрез системы $Pd_2Al$—Ag—$(Pd_2Al)_3Cu$, выходящий из Ag угла и проведенный к стороне $Pd_2Al$—$(Pd_2Al)_3Cu$ в соотношении $Pd_2Al : (Pd_2Al)_3Cu = 3:2$. Найдено, что сплавы с содержанием более 17,5 % (ат.) Ag находятся в области расслаивания в жидком состоянии. Образцы с содержанием (2,5—27,5) % (ат.) Ag состоят из кристаллов твердого раствора $Pd_2Al$ и эвтектики, образованной твердыми растворами на основе соединений $Pd_2Al$, $(Pd_2Al)_3Cu$ и Ag (по данным Д. Н. Губиевой).

*Pt—Au—Sb—Mn*. Исследована структура и магнитные свойства сплавов четверной системы, которые лежат в области составов $Pt_{1-x}Au_xMnSb$ при $0 \leqslant x \leqslant 1$ [697].

*Pd—In—Sn—Mn*. Методами рентгеновской и нейтронной дифракции и магнитного анализа исследованы структура и свойства сплавов $Pd_2MnIn_{1-x}Sn_x$ при $0 < x < 1$. Все сплавы однофазны и представляют собой упорядоченные интерметаллиды со структурой Гейслера $L2_1$. Магнитный момент, локализованный в позициях Mn $\sim 4{,}3\mu_Б$. При увеличении $x$ от 0 до 1 в сплавах $Pd_2MnIn_{1-x}Sn_x$ антиферромагнитное упорядочение г. ц. к. (Mn) типа 2 сменяется на антиферромагнитное поле 3A, а затем на ферромагнитное в соответствии с увеличением концентрации электронов. $\theta_{C\perp}$ меняется от 167 до 189 K, $\theta_{C\parallel}$ — от 141 до 176 K, $T_К$ — от 201 до 52 K $Q_к$ [698].

*Pd—Sn—Sb—Mn*. Методами рентгеновской и нейтронной дифракции и магнитного анализа исследована структура и свойства сплавов $Pd_2MnSn_{1-x}Sb$ $(0 < x < 1)$.

Все сплавы однофазны и представляют собой упорядоченные интерметаллиды со структурой Гейслера $L2_1$. При увеличении $x$ от 0 до 1 $\theta_C$ увеличивается от 189 до 255 K, $T_к$ — от 201 до 259 K [698].

*Pd—V—Nb—Mo*. Исходными материалами для приготовления сплавов служили: Mo 99,9 %; Pd 99,9 %; Nb 99,85 %; V марки ВЭЛ-1.

Сплавы готовили в дуговой печи в инертной атмосфере, гомогенизировали при 1400 и отжигали при 1050 °C.

С помощью симплекс-решеточного метода планирования Шеффе и совокупности методов физико-химического анализа определены границы растворимости в четверной системе Pd—Mo—V—Nb. Представлены изолинии растворимости при 1050 °C. Установлено, что растворимость носит немонотонный характер. Максимуму на поверхности отклика соответствует вершина, лежащая в Nb углу. Экстремальная точка минимума локализуется в V углу.

Исследована коррозионная стойкость твердого раствора на основе Mo в кислых и щелочной средах (по данным А. П. Алихановой).

*Pd—V—Ni—Pt*. Исследованы термоэлектрические свойства сплавов V, легированных (1,5—1,3) % Ni, (0,5—12) % Pd и (1—5) % Pt. Легирование Ni, Pd и Pt повышает т. э. д. с. V на ~3 мВ при 1500 °С. Все исследованные сплавы имеют высокие и довольно близкие значения т. э. д. с. (>30 мВ при 1500 °С), а также форму зависимости т. э. д. с. от температуры, которая выше 300 °С с достаточной степенью точности описывается уравнением: $E=A+Bt+Ct^2$ ($A$, $B$ и $C$ — постоянные коэффициенты, полученные при обработке экспериментальных данных) [699].

*Ru—Ce—Fe—Co—Ni*. Исходными материалами служили: Ce 99,86 %; Fe, Co и Ni 99,95 %; Ru 99,82 %.

Сплавы готовили методом дуговой плавки, отжигали при 600 °С. Исследование диаграммы состав — свойство квазичетверной системы $CeFe_2$—$CeCo_2$—$CeNi_2$—$CeRu_2$ выполняли методом симплекс-решеточного планирования эксперимента и следующих методов физико-химического анализа: микроструктурного, рентгенофазового и измерения твердости.

Состав сплава задавали четырьмя параметрами: $X_1$, $X_2$, $X_3$, $X_4$ ( $\sum_{i=1}^{4} X_i=1$, $X_i \geqslant 0$), где $X_i$ — мольная доля $i$-того компонента (одной из фаз Лавеса $CeMe_2$). Аппроксимация произведена полиномом неполной четвертой степени. Значения функций просчитывали во всех точках концентрационного тетраэдра с шагом $h=0,1$.

В работе получены поверхности отклика периода кристаллической решетки и твердости как функции состава. Можно отметить, что периоды решетки и твердость в квазичетверной системе изменяются немонотонно [340].

*Ru—Sm—Fe—Co—Ni*. Для приготовления сплавов использовали: Sm 99,87 %; Ru 99,98 %; Fe, Co и Ni 99,95 %.

Сплавы готовили в дуговой печи, отжигали при 600 °С. Исследование диаграммы состав — свойство квазичетверной системы $SmRu_2$—$SmFe_2$—$SmCo_2$—$SmNi_2$ выполняли методами симплекс-решеточного планирования эксперимента, рентгенофазового и измерением твердости.

Получены проекции линий равного выхода поверхностей отклика твердости сплавов на некоторые сечения концентрационного тетраэдра [700].

*Ru—Ni—Ta—Cr—W*. Получен сплав, используемый для наконечников перьев, с большой твердостью, необычной устойчивостью к истирыванию, легко обрабатываемый и химически устойчивый. Состав сплава, % (по массе): 10Ru, 15Ni, 35W, 35Cr, 5Ta [701].

*Ru—Fe—Rh—Pd—Pt*. Исследовано влияние примеси Fe на жаропрочность сплава, содержащего, %: 25Pt—10Pd—1Rh—5Ru [588, 696].

*Ru—Al—Ti—Fe—C—N*. Изучали влияние благородных металлов-добавок на улучшение ковкости стали. Изучали сплавы с добавками Ru следующих составов, % (по массе):

| Ru | C | N | Al | Ti |
|---|---|---|---|---|
| 5,8 | 0,076 | 0,003 | 0,02 | 0,02 |
| 10,2 | 0,029 | 0,001 | 0,02 | 0,03 |

Сплавы гомогенизировали при 1250 °С. Образцы механически очищали от поверхностных дефектов плавки и прокатывали при 1050 °С и на холоду до диаметра 0,951 см.



Выяснено, что добавки Ru повышают ударную вязкость стали и существенно понижают температуру перехода. Упрочнение стали добавками Ru объясняется стабилизацией аустенита [702].

*Ru—(Hf, Zr)—Nb—Ta—W(C, B)*. Исследовали влияние добавок металлов VIII группы Ru, Hf, Zr, C и B на поведение сплавов системы W—Ta—Nb при температурах 1100—1500 °С при механических нагрузках. Ru способствует общему упрочнению сплавов [703].

*Ru—Co—Cr—Ni—Mo—V*. Сплав состава, % (ат.): 40Ru, 30Co, 23Cr, 5Ni, 1Mo и 1V хорошо деформируется и обладает высокой коррозионной стойкостью [374].

# 6 ПРИМЕНЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

## 6.1. Материалы для электрических контактов

*Общая характеристика*

Электрические контакты должны свободно коммутировать токи от $10^{-9}$ до $10^9$ А при напряжении от $10^{-7}$ до $10^6$ В. По конструктивному исполнению, если исключить переходные формы, электрические контакты можно разбить на три группы [706]:

подвижные, функция которых замыкать и размыкать цепь при кратковременной либо длительной коммутации тока;

скользящие, в которых происходит перемещение контактирующих поверхностей относительно друг друга без нарушения электрического контакта;

неразъемные, в которых в процессе работы не происходит разъединения контактирующих поверхностей.

*Требования к материалам электрических контактов*

Материалы для коммутирующих контактов должны удовлетворять следующим основным требованиям: быть коррозионностойкими, стойкими против электрической эрозии и износа; не свариваться; обладать высокой механической износостойкостью, особенно на истирание; легко обрабатываться давлением и металлорежущим инструментом, а также прирабатываться друг к другу; обладать высокими теплофизическими характеристиками; иметь низкую стоимость.

*Контактные сплавы на основе золота*

Сплавы на основе золота предназначены для коммутации электрического тока до 5 А (в зависимости от конструкции прибора). Состав и свойства основных контактных золотых сплавов: плотность ($d$), температура плавления ($T_{пл}$), твердость в отожженном состоянии (HB), удельное электросопротивление, температурный коэффициент электрического сопротивления (т. к. с.) приведены в табл. 6.1.

Контактные сплавы на основе золота отличаются высокой надежностью контактирования при низких электрических нагрузках. Наиболее полно контактные материалы характеризуются испытаниями в смешанной атмосфере, содержащей $H_2S$, $SO_2$ и $NO_2$. При этом наблюдается увеличение контактного сопротивления всех сплавов (рис. 6.1), особенно резкое у сплавов с высоким содержанием Ag. Их не рекомендуется применять при повышенных требованиях к надежности контактирования (табл. 6.2).

ТАБЛИЦА 6.1

СВОЙСТВА КОНТАКТНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЗОЛОТА [3, 707]

| Марка или состав | $T_{пл}$, °С | $d \cdot 10^{-3}$, кг/м³ | НВ, МПа | ρ, мкОм·м | т. к. с×$10^3$ град$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Зл999,9 | 1064 | 19,3 | 250 | 2,3 | 4,0 |
| ЗлН5 | 995 | 18,3 | 950 | 13,0 | 0,71 |
| Au—5 % Co | 1010 | 18,2 | — | 6,0 | — |
| ЗлПл—7 | 1060 | 19,44 | 400 | 10,2 | 0,77 |
| ЗлСр600—400 | 1026 | 14,65 | 480 | 11,5 | 0,83 |
| ЗлСр750—250 | 1043 | 16,0 | 380 | 10,0 | 0,95 |
| ЗлСрМ583—80 | 878 | 13,24 | — | 11,5 | — |
| ЗлСрМ583—300 | 835 | 13,92 | 1250 | 10,8 | — |
| Au—20 % Ag—10 % Cu | 986 | 15,05 | 1140 | 14,0 | 0,45 |
| Au—40 % Pd—30 % Ag | 1440 | 12,9 | 650 | 22,0 | 0,32 |

*Контактные сплавы на основе металлов платиновой группы*

Контакты из чистой платины обладают низким и стабильным переходным сопротивлением, но подвержены мостиковой эрозии. Стойкость к эрозии и свариванию выше у сплавов Pt с Ni и Ir. Вместо сплавов Pt—Ir можно применять более экономичные сплавы Pt—Ru. Pd в качестве контактного материала в основном используют в виде гальванических покрытий и в сплавах с Ag. Rh применяют для покрытий прецизионных контактов. Толщина покрытия зависит от требований к механическому износу и составляет 2,5—50 мкм. Физико-механические свойства контактных материалов на основе металлов платиновой группы приведены в табл. 6.3.

Области применения контактов приведены ниже [716].

Ag—Pd: сигнальная аппаратура, телефонные реле, телефонные номеронабиратели, регуляторы напряжения, управление флюоресцентными лампами, бензино- и маслоизмерители, защитные устройства электродвигателей, органы телевизионного управления, выключатели холодильников и термостатов.

Ag—Pt: радиоаппаратура, приборы автоматики и настройки радио, радиовибраторы и устройства питания от сети радио, электромагнитные счетчики.

Pt—Ir: прецизионные реле, работающие без дуги; кассовые машины, пожарные сигнализаторы, телеграфные реле, малогабаритные и миниатюрные реле радиоэлектроники, регуляторы скорости, магнето авиационные, автомобильные и морские, пирометры, вибропреобразователи, промышленные регуляторы электронапряжения, электробритвы, термостаты и нагреватели, сигнальные реле.

Pt—Rh: магнето постоянного и переменного тока; термопары.

Pt—Ni: телеграфная и телефонная аппаратура.

Pt—Ru: регуляторы скорости, кассовые машины, пожарные сигнализаторы, бензино- и маслоизмерители, контрольные реле электрооборудования в авиации, регуляторы напряжения, магнето авиационные и морские, регуляторы освещения, реле железнодорожной сигнализации, термостаты и нагреватели, сигнальные реле.

Pd—Ag: прецизионные реле, сигнальная аппаратура, гнезда телефонных коммутаторов, телефонное оборудование, токосъемники потенциометров, промышленные регуляторы напряжения, звуковые реле, реле уличных сигналов.



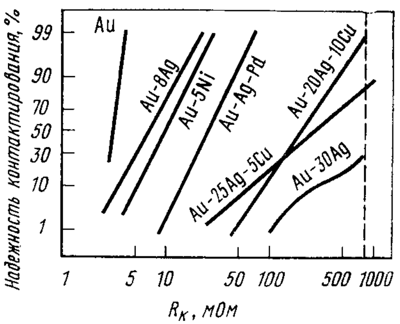



Рис. 6.1. Надежность контактирования и контактное сопротивление $R_К$ сплавов на основе Au после выдержки в атмосфере $1{,}6 \cdot 10^{-4}$ % ($H_2S + SO_2 + NO_2$) при влажности 75 % и выдержке 10 сут, нагрузка на контакт 0,1 Н. Au—5Ni, Au—Ag—Pd, Au—20Ag—10Cu, по данным [37]; Au—8Ag, Au—25Ag—5Cu, по данным [709]

Pd—Ag—Ni: часы, скользящие контакты прецизионных потенциометров, термостаты и нагреватели, сигнальные реле.

Pd—Ir; Pd—Ru: звуковое реле, вибрационные регуляторы напряжения и числа оборотов, вибрационные преобразователи, выпрямители.

ТАБЛИЦА 6.2

ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОНТАКТОВ НА ОСНОВЕ ЗОЛОТА

| Материал | Область применения | Форма применения |
|---|---|---|
| Чистое золото | Антикоррозионная защита серебряных контактов, миниатюрные контактные заклепки, шары и штеккеры | Гальванические и напыленные покрытия, металлургическое золото |
| Твердое золото (0,1—0,15 % Ni или Co) | Дорожки контактов скольжения, поворотные переключатели, штеккерные разъемы | Гальванические покрытия |
| Au—Ag8; Au—Ag20 | Слабонагруженные контакты в телефонной сети, транзисторных цепях, контакты штепсельных разъемов | Цельносплавные и плакированные заклепки, контактные шары |
| Au—Ag25—Cu5; Au—Ag20—Cu10 | Контактные пружины, подвижные контакты слаботочных реле | Цельносплавные и плакированные контакты, контактные шары |
| Au—Co5 (гетерогенный); Au—Ni5; Au—Ag26—Ni3 | Устойчивые к переносу материала контакты реле, датчиков световой сигнализации, измерительных приборов, электрических часов | Заклепки, плакированные контакты, контактные шары |
| Au—Pt7 | Контакты для специальных реле и измерительных приборов | Контактные заклепки |

*ТАБЛИЦА 6.3*

**ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОНТАКТНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ [707, 716]**

| Марка сплава | $T_{пл}$, °С | $\gamma \cdot 10^{-3}$, кг/м³ | $\rho \cdot 10^{-2}$, МкОм·м | НВ, МПа | $\sigma_В$, МПа | δ, % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Пл99,9 | 1773 | 21,45 | 16,5 | 400 | 150 | 50 |
| Рд99,9 | 1966 | 12,4 | 4,5 | 550 | 560 | 15 |
| Пд99,8 | 1554 | 12,16 | 10,8 | 320 | 200 | 30 |
| ПлИ—10 | 1794 | 21,54 | 25,0 | 1260 | 430 | 25 |
| ПлИ—25 | 1875 | 21,68 | 33,0 | 2460 | 900 | 20 |
| ПлРу—10 | 1780 | 19,95 | 43,0 | 1900 | 450 | 28 |
| ПлРд—10 | 1840 | 20,0 | 19,2 | 900 | 320 | 35 |
| ПлН—4,5 | 1700 | 20,17 | 23,0 | 1350 | 450 | 28 |
| ПдИ—10 | 1565 | 12,74 | 26,0 | 1250 | 380 | 30 |
| ПдИ—18 | 1580 | 13,25 | 36,0 | 1950 | 650 | 15 |
| ПдСр—20 | 1425 | 11,79 | 30,0 | 500 | 380 | 35 |
| ПдСр—30 | 1357 | 11,61 | 33,0 | 560 | 370 | 28 |
| ПдСр—40 | 1330 | 11,44 | 35,0 | 610 | 350 | 25 |
| ПдСрК—35—5 | 1350 | 11,32 | 40,8 | 1920 | 650 | 19 |

### *Контактные сплавы на основе серебра*

Чистое серебро редко используют для коммутирующих контактов. Вместо него в настоящее время применяют сплавы твердого Ag (до 3 % неблагородного легирующего компонента), которые обладают высокой эрозионной стойкостью и стойкостью к свариванию. Реже применяют сплавы Ag с Zn и Cd, а также с высоким содержанием Cu. Вместо них целесообразно использовать гетерогенные материалы, получаемые внутренним окислением (ВО) сплавов Ag. Метод ВО целесообразен также для упрочнения сплавов Ag—Pd [37]. Физико-механические свойства контактных серебряных сплавов приведены в табл. 6.4.

Стойкость к обгоранию серебряных сплавов, являющаяся важной характеристикой контактного материала, приведена в табл. 6.5.

Основным недостатком серебра как контактного материала является образование токонепроводящей пленки из сульфидов серебра в атмосфере, содержащей сернистые соединения. Стойкость серебра к потускнению повышается при легировании Cd, Sb, Zn, Sn. Однако при низких электрических нагрузках эти сплавы имеют недопустимо высокое контактное сопротивление и в этих случаях рекомендуется применять сплавы Ag—Pd [710—711]. Контактное сопротивление этих сплавов уменьшается с увеличением содержания Pd (рис. 6.2), а стойкость к эрозии минимальна у сплава Ag—10Pd (рис. 6.3).

Электролитические сплавы Ag с Ni и Co отличаются высокой механической износостойкостью и применяются для покрытий скользящих контактов. Покрытия из сплавов Ag—Pd отличаются стабильным и низким переходным сопротивлением во влажной среде и в 4—6 раз более износостойки, чем чистое серебро [712].

При $I = 10 \div 15$ А, $U = 380$ В хорошие эксплуатационные характеристики у контактов из сплавов Cu—Ag—Cd, содержащих 2—6 % Ag, их рекомендуется использовать вместо материалов с высоким содержанием Ag, например вместо металлокерамики СН30м. Свойства серебряных бронз приведены в табл. 6.6.

Широко применяют контакты из различных композиций Ag—*Me*O, получаемых внутренним окислением сплавов. После ВО значительно



*ТАБЛИЦА 6.4*

**ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОНТАКТНЫХ СЕРЕБРЯНЫХ СПЛАВОВ**

| Марка сплава | Состав, % (по массе) | $d \cdot 10^{-3}$, кг/м³ | $T_{пл}$, °С | НВ, МПа | $\rho \cdot 10^{-8}$, Ом·м | Т. к. с·10³, град$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Ср999 | Ag99,9 | 10,5 | 960,5 | 250 | 1,62 | 4,1 |
| СрН—0,1 | Ag—0,1Ni—0,15Cu | 10,5 | 960 | 380 | 1,75 | 3,5 |
| | Ag—0,15Ni | 10,5 | 960 | 370 | 1,8 | 3,5 |
| | Ag—1,5Si | 10,45 | 950 | 550 | 2,1 | 3,2 |
| СрМ960 | Ag—4Cu | 10,4 | 880 | 430 | 1,8 | 3,5 |
| СрМ916 | Ag—8,4Cu | 10,3 | 790 | 600 | 1,9 | 3,5 |
| СрМ900 | Ag—10Cu | 10,26 | 779 | 640 | 1,9 | 3,5 |
| СрПд20 | Ag—20Pd | 10,79 | 1070 | 300 | 10,2 | 0,75 |
| — | Ag—30Pd | 10,94 | 1175 | 350 | 15,0 | 0,24 |
| СрПл12 | Ag—12Pt | 11,23 | 970 | 1150 | 12,0 | — |
| СрК86—14 | Ag—14Cd | 10,2 | 895 | 520 | 2,9 | 1,4 |
| — | То же после ВО | 10,1 | — | 700 | 2,3 | — |
| СрКН75—24—1 | Ag—24, 1Cd—0,4Ni | 9,99 | 840 | 650 | 7,3 | 2,0 |
| СрКд22Н1 | Ag—22Cd—1Ni—0,5Fe | 9,8 | 840 | 700 | 7,0 | 2,0 |
| СрМгН—99 | Ag—0,25Mg—0,25Ni | 10,5 | 960 | — | 2,4 | 3,5 |
| СрМгН—99 | После ВО | 10,5 | 960 | — | 3,0 | — |
| ЗлСрМН—2—97 | Ag—2Au—0,3Mg—0,2Ni | 10,6 | 963 | 400 | 2,8 | 3,4 |
| ЗлСрМН—2—97 | После ВО | 10,6 | 963 | 680 | 3,0 | — |
| СрМНЦр—99 | Ag—0,25Mg—0,25Ni—0,274 | 10,5 | 960 | 410 | 2,5 | 3,5 |
| СрМНЦр—99 | После ВО | 10,5 | 960 | 700 | 3,2 | — |
| СрПМ20—0,3 | Ag—20Pd—0,3Mg | 10,7 | 1070 | 320 | 12,1 | 0,75 |
| СрПМ20—0,3 | После ВО | 10,7 | 1070 | 820 | 13,0 | — |

повышается стойкость к эрозии и свариванию. Контактные характеристики ряда ВО-сплавов приведены на рис. 6.4 — 6.6 [713].

*ТАБЛИЦА 6.5*

**ОБГОРАНИЕ СЕРЕБРЯНЫХ СПЛАВОВ** ($I = 10$ А, $U = 220$ В)

| Сплав | Величина обгорания после $3 \cdot 10^5$ включений | | Коэффициент обгорания, $10^{-3}$ | |
|---|---|---|---|---|
| | мг | мм³ | мг/(А·с) | мм³/(А·с) |
| Ag | 36 | 3,43 | 0,785 | 0,075 |
| Ag—0,1Ni—(Cu+Be) | 17 | 1,65 | 0,37 | 0,036 |
| Ag—0,15Ni | 24 | 2,28 | 0,525 | 0,05 |
| Ag—3Cu | 23 | 2,22 | 0,502 | 0,049 |
| Ag—10Cu | 23,5 | 2,28 | 0,512 | 0,041 |
| Ag—10Cd | 17 | 1,65 | 0,37 | 0,036 |
| Ag—30Pd | 69 | 6,33 | 1,505 | 0,138 |

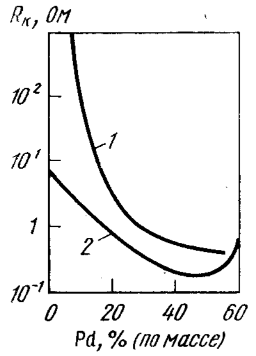



Рис. 6.2. Контактное сопротивление $R_к$ сплавов Ag—Pd при воздействии $H_2S$:
1 — $650 \cdot 10^{-4}$ % $H_2S$, контактное усилие 0,1 Н, 10 мВ, $10^6$ включений; 2 — $15 \cdot 10^{-4}$% $H_2S$ (1000 ч), относительная влажность 75 %, 100 мВ, 10 мА, 1000 Гц, контактное усилие 0,5 Н

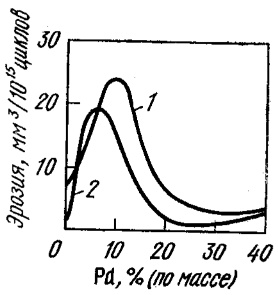



Рис. 6.3. Эрозия сплавов Ag—Pd при напряжении 60 В, контактном усилии 0,2 Н и силе тока, А:
1 — 0,1; 2 — 0,05

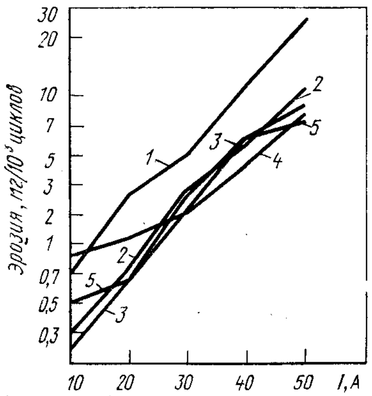



Рис. 6.4. Зависимость эрозии контактов из внутреннеокисленных сплавов Ag от силы тока ($U$=100 В):
1 — Ag; 2 — Ag—0,5La; 3 — Ag—12CdO; 4 — Ag—1Mn; 5 — Ag—1Mg

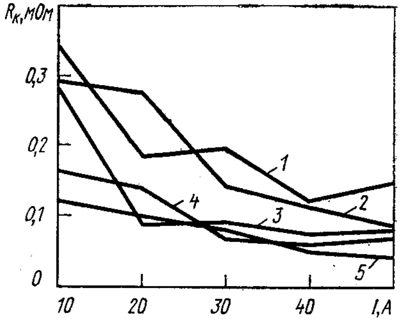



Рис. 6.5. Зависимость контактного сопротивления сплавов от силы тока ($U$=100 В):
1 — Ag—12CdO; 2 — Ag—3Mn; 3 — Ag; 4 — Ag—0,5La; 5 — Ag—1Mn

Наиболее широко в электротехнике применяют сплавы Ag—CdO (10—15 % CdO). Эффективность ВО повышается при окислении в кислороде при повышенном давлении и в атомарном кислороде (рис. 6.7) [714]. При этом, помимо увеличения производительности процесса, улучшается стойкость к свариванию, уменьшается разрывное усилие при сваривании и обгорание за счет диспергирования оксидных частиц (рис. 6.8) [715].

Добавки Be, Ce, Sc, Ba, Y, In, Ga, Sb, Sn, Te увеличивают стойкость к электрической эрозии материалов Ag—CdO, кроме того, добав-



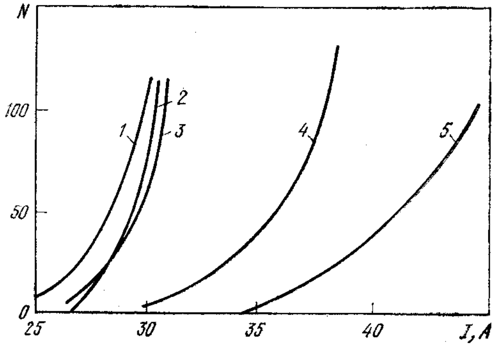



Рис. 6.6. Количество свариваний $N$ за $3 \cdot 10^4$ циклов размыкания в зависимости от силы тока для сплавов:
1 — Ag; 2 — Ag—3Mn; 3 — Ag—1Mn; 4 — Ag—12CdO; 5 — Ag—0,5La

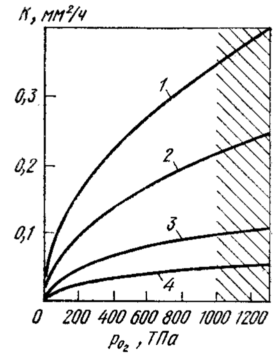



Рис. 6.7. Зависимость константы окисления $K$ сплавов Ag—Cd при 600 °С от давления кислорода (заштрихованная область — окисление в атомарном кислороде при 1,33 ГПа):
1 — Ag—1Cd; 2 — Ag—2Cd; 3 — Ag—5Cd; 4 — Ag—10Cd

ки Be, Ce, Sc, La, Y, Ga ускоряют процесс ВО [714]. Легирование Co, Ni, Ti применяют для сдерживания роста зерна при ВО.

Основные области применения контактных серебряных сплавов перечислены ниже.

Ag: реле, сигнальная аппаратура, контакты вспомогательных цепей, термостаты, бытовые приборы, нагреватели воды, телефонная и телеграфная аппаратура, электроосаждение на контактные детали для электронной техники.

Твердое Ag: реле, магнитные пускатели, бытовые приборы, вспомогательные контакты автоматических выключателей.

Ag—Cu: реле, сигнальная аппаратура, светотехнические выключатели.

Ag—Cu—Ni: реле уличных сигналов, автомобильные и железнодорожные сигнальные реле, тепловые выключатели, преобразователи

ТАБЛИЦА 6.6

## СВОЙСТВА СЕРЕБРЯНЫХ БРОНЗ

| Сплав | $d \cdot 10^{-3}$ | σ, мк См/м | $T_{пл}$, °С | HV*, МПа | $\sigma_В^*$, МПа |
|---|---|---|---|---|---|
| Cu—6Ag | 9,0 | 49 | 1050—1075 | 500/1600 | 280/550 |
| Cu—6Ag—1,5Cd | 9,0 | 43 | 970—1055 | 550/1700 | 300/600 |
| Cu—4Ag—1Cd | 9,1 | 41 | 1010—1065 | 550/1650 | 300/560 |
| Cu—5Ag—1,8Cd | 9,1 | 38 | 920—1040 | 700/1700 | 320/620 |
| Cu—2Ag | 9,2 | 38 | 960—1050 | 700/1750 | 320/600 |
| Cu—2Ag—1,5Cd | 9,2 | 36 | 880—1040 | 700/1800 | 350/650 |

* В числителе — в отожженном, в знаменателе — в холодно деформированном состоянии.

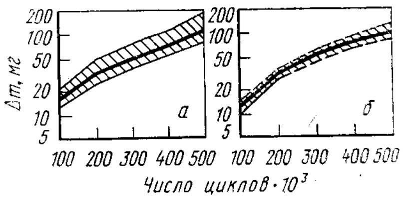



Рис. 6.8. Изменение массы контактов из сплава Ag—8,5Cd в зависимости от числа циклов коммутации при $I$=100 А: *а* — окисление на воздухе при t=800 °C и $p$=1,33 ГПа; *б* — окисление на воздухе при $t$=800 °C и $p$=6,71 ГПа

тока, авиационные реле и выключатели, управление флюоресцентными лампами, регуляторы освещения.

Ag—Cd: реле, бензо- и маслоизмерители, выключатели, стартеры, выключатели перегрузки холодильников и термостатов, тепловые выключатели.

Ag—Cd—Ni; Ag—Cd—Ni—Fe: реле — регуляторы напряжения.

Ag—Pd: сигнальная аппаратура, телефонные реле и номеронабиратели, бензо- и маслоизмерители, защитные устройства электродвигателей, органы телевизионного управления, контактные кольца.

Ag—Pt: радиоаппаратура, приборы автоматики, электромагнитные счетчики.

Ag—Mg—Ni; Ag—Au—Mg—Ni; Ag—Mg—Zr; Ag—Mg—Ni—Zr; Ag—Pd—Mg: заменители контактов из сплавов Pd—Ir, Au—Pd—Pt, Au—Ni, Au—Pt в малогабаритных и миниатюрных электромагнитных реле радиоэлектроники.

Ag—CdO: магнитные пускатели, реле среднего и тяжелого режима, автоматические терморегуляторы, контролеры электровозов и троллейбусов, концевые выключатели, бытовые приборы, кнопки управления.

Ag—CuO: сильно нагруженные контакты постоянного и переменного тока, авиационные реле среднего и тяжелого режима, автоматические предохранители, переключатели тепловозов.

*Порошковые контактные материалы*

В тех случаях, когда применение метода ВО технически неоправдано для производства гетерогенных материалов Ag—*Me*O, применяют метод порошковой металлургии. Так же как при ВО, технология производства порошкового материала оказывает значительное влияние на

*ТАБЛИЦА 6.7*

ХАРАКТЕРИСТИКИ СВАРИВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ

| Материал | $S_{c_{min}}$, мм² | $i_{н.с}$, кА | $F_{c_{max}}$, Н | $\sigma_c$, МПа |
|---|---|---|---|---|
| Ag—10 % CdO (порошковая металлургия) | 0,25 | 4,0 | 320 | 250 |
| Ag—15 % CdO (порошковая металлургия) | 0,17 | 2,2 | 310 | 170 |
| Ag—10 % CdO (ВО) | 0,13 | 3,0 | 300 | 260 |
| Ag—15 % CdO (ВО) | 0,28 | 3,2 | 240 | 270 |

Примечание. $S_c$ — площадь сваривания; $i_{н.с}$ — начальный ток сваривания; $F_c$ — сила сваривания при $I$=9 кА; $\sigma_c$ — временное сопротивление сварного соединения.



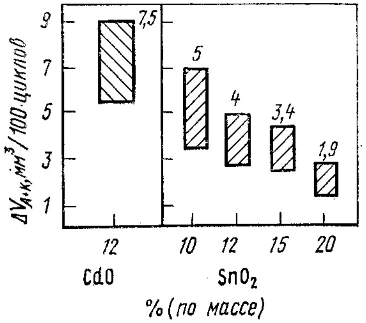



Рис. 6.9. Зависимость суммарного обгорания анода и катода при 100 отключениях от содержания оксида Cd и Sn в материале ($I$=1300 А)

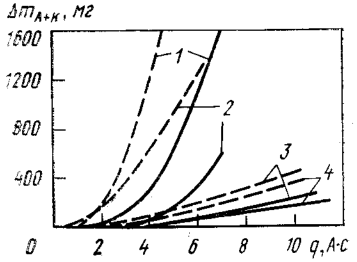



Рис. 6.10. Зависимость эрозии контактных материалов $\Delta m_{A+K}$ (анод+катод) от количества электричества при индукции магнитного поля 0,01 Тл (штриховые линии) и 0,1 Тл (сплошные линии):
*1* — Ag; *2* — Ag—10Ni; *3* — Ag—10Cd (прессованная смесь порошков); *4* — Ag—12CdO (то же)

дисперсность структуры и эксплуатационные характеристики контактного материала. В табл. 6.7 приведены характеристики сваривания материалов Ag—CdO.

Помимо стандартных материалов Ag—CdO и Ag—CuO, известны материалы с высокой стойкостью к обгоранию и свариванию и со стабильным контактным сопротивлением: Ag—10 % ZnO и Ag—5 % PbO. Очень высокой стойкостью к обгоранию обладает материал Ag—10 % $SnO_2$ (рис. 6.9). При использовании этого материала вместо Ag—12 % CdO гарантируемый срок службы при $I$=1000 А обеспечивается при уменьшении объема контакта на ~37,5 %.

Методами порошковой металлургии производят псевдосплавы серебра с W, Mo, Ni, C (графитом, см. табл. 6.7) [716].

Псевдосплавы Ag—Ni отличаются высокой пластичностью (при 10—20 % Ni), что позволяет плакировать ими медь и медные сплавы. По стойкости к обгоранию они значительно превосходят серебряные сплавы, но уступают материалам Ag—CdO различного состава и способа производства (рис. 6.10) [717].

На рис. 6.11 приведены данные по обгоранию различных контактных материалов при прохождении через нуль тока силой 1400 А и индукции магнитного поля 0,046 Т. За единицу принято обгорание материала Ag—12 % CdO, изготовленного прессованием смеси порошков. Псевдосплавы Ag—Ni применяют в качестве материала подвижного контакта в паре с неподвижным контактом из Ag—C в автоматических выключателях. Такое сочетание обеспечивает приемлемую эрозионную стойкость и стойкость к свариванию контактной пары.

Контактное сопротивление композиций Ag—W и Ag—WC снижается с увеличением силы тока вследствие разрушения поверхностных пленок. Стойкость к обгоранию композиций Ag—WC несколько выше, чем Ag—W, и часто подвижный контакт из Ag—WC используется в паре с неподвижным контактом из Ag—W при тяжелых режимах работы.

Наиболее высокая стойкость к свариванию у материалов Ag—C, Ag—W и Ag—CdO (табл. 6.9) [718].

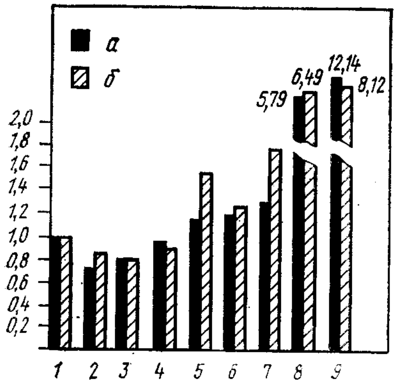



Рис. 6.11. Относительное обгорание контактных материалов на стенде (*а*) и в серийном исполнении (*б*):

*1* — Ag—12CdO (прессование смеси порошков с подслоем Ag, размер частиц 3—5 мкм, остаточная пористость <0,7 %); *2* — Ag—11,3CdO (спекание внутреннеокисленного гранулята Ag—Cd, структура смешанная — размер мелких фракций CdO<1,0 мкм, грубых фракций ~10 мкм); *3*, *4* — то же, с различным соотношением мелких и грубых фракций; *5* — Ag—10CdO (аналогично *2*, *4*); *6* — Ag—10CdO (аналогично *1*); *7* — Ag—10CdO (аналогично *1*, остаточная пористость <2,0 %); *8* — Ag—10Ni; *9* — Ag

Физические и контактные свойства прочих известных порошковых материалов на основе серебра приведены в табл. 6.10 [3].

Переходное сопротивление и величину обгорания определяли при $I=2$ А, $U=24$ В, надавливании $F=2$Н после $50\cdot10^3$ включений.

Композиция Ag—$MoS_2$ обладает высокой износостойкостью и низким коэффициентом трения в паре с бериллиевой бронзой и может использоваться для изготовления скользящих контактов [719]:

| Состав, % (объемн.) | Коэффициент трения | Износ по отношению к Ag | $\rho\cdot10^{-8}$, Ом·м |
|---|---|---|---|
| Ag . . . . . . . . . | 0,24—0,34 | 1,0 | 1,6 |
| Ag—3 $MoS_2$ . . . . . | 0,17—0,2 | 9,2 | 1,6 |
| Ag—5 $MoS_2$ . . . . . | 0,1—0,2 | 6,4 | 1,76 |
| Ag—7 $MoS_2$ . . . . . | 0,05—0,1 | 0,4 | 1,8 |
| Ag—8 $MoS_2$ . . . . . | 0,04—0,04 | 0,3 | 1,86 |

*ТАБЛИЦА 6.8*

СВОЙСТВА СТАНДАРТНЫХ СЕРЕБРЯНЫХ ПСЕВДОСПЛАВОВ

| Марка сплава | Состав, % (по массе) | $d\cdot10^3$, кг/м³ | λ, Вт/(м·К) | HV, МПа | $\rho\cdot10^{-8}$, Ом·м |
|---|---|---|---|---|---|
| КМК—А00 | 99,9Ag | 10,2 | — | 500 | 1,9 |
| КМК—А10м | Ag—15CdO | 9,9 | 305 | 1050 | 2,8 |
| КМК—А20м | Ag—10CuO | 9,8 | — | 750 | 2,4 |
| КМК—А30 | Ag—30Ni | 9,8 | 255 | 760 | 3,0 |
| КМК—А30м | Ag—30Ni | 9,9 | 210 | 1050 | 2,9 |
| КМК—А31 | Ag—40Ni | 9,7 | 230 | 800 | 3,5 |
| КМК—А31м | Ag—40Ni | 9,8 | 240 | 1150 | 3,5 |
| КМК—А41 | Ag—3C | 9,3 | — | 500 | 2,6 |
| КМК—А40 | Ag—5C | 8,7 | 420 | 400 | 3,7 |
| КМК—А32 | Ag—29Ni—3C | 8,9 | 355 | 650 | 4,5 |
| КМК—А33Mg | Ag—29Ni—2C | 9,5 | — | 950 | 3,5 |
| СВ50Н2 | Ag—50W—2Ni | 13,7 | 275 | —1600 | 4,1 |
| СВ70Н3 | Ag—70W—3Ni | 15,4 | 230 | 2100 | 4,5 |



*ТАБЛИЦА 6.9*

ХАРАКТЕРИСТИКИ СВАРИВАНИЯ РЯДА КОНТАКТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

| Материал | $i_{н.с}$, кА | $F_{min}$, Н, при $I=9$ кА | $\sigma_{c\,max}$, МПа |
|---|---|---|---|
| Твердое серебро (до 2 % Cu+Ni) | 4,1 | 280 | 300 |
| Ag—10 % Ni | 4,2 | 270 | 240 |
| Ag—20 % Ni | 3,5 | 380 | 310 |
| Ag—40 % W | 1,6 | 230 | 180 |
| Ag—13 % CdO (после ВО) | 3,1 | 160 | 190 |
| Ag—3 % C | 4,05 | 90 | 80 |

Примечание. $i_{н.с}$ — начальный ток сваривания; $F$ — сила сваривания; $\sigma_c$ — временное сопротивление сварного соединения.

Дисперсноупрочненное золото является перспективным контактным материалом, так как обладает низким контактным сопротивлением, стойко к обгоранию и свариванию. Материал, содержащий до 1 % (объемн.) дисперсного оксида, обладает высокой прочностью и пластичностью, а электрические свойства его практически соответствуют свойствам чистого золота (табл. 6.11).

При упрочнении золота оксидами значительно возрастает стойкость к механическому износу (табл. 6.12).

Области применения псевдосплавов на основе серебра для контактов приведены ниже.

Ag—Ni: средненагруженные контакторы и магнитные пускатели, установочные и универсальные автоматические выключатели, реле цепей сигнализации и автоматики железных дорог, реле сварочных машин, контакторы автопогрузчиков, регуляторы напряжения, бытовые автоматические предохранители, светорегуляторы.

*ТАБЛИЦА 6.10*

СВОЙСТВА СЕРЕБРЯНЫХ ПСЕВДОСПЛАВОВ

| Состав, % (по массе) | $\rho\cdot10^{-8}$, Ом·м | HV, МПа | Переходное сопротивление, мОм | | Изменение массы за цикл, $10^{-8}$ г | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | до испытания | после испытания | анод | катод |
| Ag | 1,6 | 250 | 0,7 | 0,8 | +49,0 | —32,0 |
| Ag—5Fe | 1,84 | 600 | 0,7 | 0,9 | +5,0 | —12,0 |
| Ag—15Fe | 2,18 | 650 | 1,6 | 1,7 | +25,0 | —35,0 |
| Ag—30Fe | 2,85 | 680 | 2,2 | 3,2 | +22,0 | —18,0 |
| Ag—5Re | 2,02 | 363 | 0,8 | 1,8 | —5,0 | +1,0 |
| Ag—15Re | 2,38 | 497 | 1,8 | 2,0 | —3,0 | — |
| Ag—30Re | 3,55 | 560 | 1,9 | 3,0 | —13,0 | +1,0 |
| Ag—5Ta | 2,19 | 499 | 1,2 | 2,4 | —0,5 | +1,0 |
| Ag—15Ta | 2,58 | 736 | 2,2 | 6,5 | +37,0 | —23,0 |
| Ag—5Zr | 2,28 | 750 | 1,4 | 4,0 | +0,2 | — |

*ТАБЛИЦА 6.11*

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНОУПРОЧНЕННОГО ЗОЛОТА

| Материал | Содержание оксида | | $\rho \cdot 10^{-8}$, Ом·м, при t, °C | | | | | Т.к.с.·$10^{-3}$, град$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | % (по массе) | %(объемн.) | 20 | 100 | 265 | 675 | 965 | |
| Au (порошок) | — | — | 2,3 | 2,9 | 4,5 | 9,5 | 11,42 | 3,82 |
| Au—$ThO_2$ | 0,2 | 0,3 | 2,35 | 3,0 | 4,8 | 11,3 | 14,84 | 3,83 |
| Au—$Al_2O_3$ | 0,18 | 1,0 | 2,5 | 3,06 | 4,85 | 11,2 | 14,9 | 3,64 |
| Au—$Y_2O_3$ | 0,26 | 1,0 | 2,4 | 3,0 | 4,65 | 10,6 | 14,0 | 3,85 |
| Au—$TiO_2$ | 0,24 | 1,0 | 2,27 | 2,9 | 4,3 | 9,1 | 11,9 | 3,95 |
| Au—$CeO_2$ | 0,38 | 1,0 | 2,3 | 2,98 | 4,8 | 9,4 | 11,8 | 3,92 |

Ag—C: установочные и универсальные автоматические выключатели, электроутюги с терморегуляторами, реле сигнализации железных дорог, переключатели диапазонов и выключатели радиоприемников, вспомогательные контакты воздушных выключателей.

Ag—Ni—C: установочные и универсальные автоматические выключатели (в паре с контактами из AgNi).

Ag—W: магнитные пускатели и контакторы с большой частотой включений, выключатели бытовых электроприборов, барабанные переключатели, кнопки управления, высоковольтные переключатели, центробежные регуляторы оборотов электродвигателей постоянного тока, контакты мощных регулирующих трансформаторов, устройства питания радиоприемников, вибраторы, стартеры, кассовые аппараты, тяжелонагруженные реле и выключатели авиационного оборудования.

*Контактные материалы с волокнистой структурой*

Композиционные материалы с волокнистой структурой являются наиболее современными в технологии изготовления контактных материалов. Значительное упрочнение достигается при армировании серебра волокнами вольфрама, молибдена, никеля, стали. Известны результаты по упрочнению серебра монокристаллическими нитями $Al_2O_3$ и $Si_3N_4$. Степень упрочнения при армировании зависит от параллельности во-

*ТАБЛИЦА 6.12*

ИЗНОС ДИСПЕРСНОУПРОЧНЕННОГО ЗОЛОТА

| Материал | Содержание оксида | | Изменение массы, кг, после 1000 циклов |
|---|---|---|---|
| | % (по массе) | % (объемн.) | |
| Au | — | — | 14 |
| Au—$Al_2O_3$ | 0,18 | 1,0 | 6 |
| Au—$Y_2O_3$ | 0,26 | 1,0 | 8 |
| Au—$ThO_2$ | 0,2 | 0,38 | 8 |
| Au—$CeO_2$ | 0,38 | 1,0 | 7 |
| Au—$TiO_2$ | 0,24 | 1,0 | 8 |



*ТАБЛИЦА 6.13*

ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТЬ ВОЗДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ДУГИ ПРИ РАЗМЫКАНИИ КОНТАКТОВ С РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРОЙ

| Материалы | I, А | τ горения дуги, мс, при магнитной индукции, Тл | | |
|---|---|---|---|---|
| | | $1 \cdot 10^{-2}$ | $4,6 \cdot 10^{-2}$ | $1 \cdot 10^{-1}$ |
| Ag/CdO(в) | 1000 | 9,4 | 9,3 | 8,8 |
| Ag/$SnO_2$(в) | 1000 | 9,6 | 9,2 | 8,7 |
| Ag$In_2O_3$ (в) | 1000 | 9,2 | 8,7 | 8,0 |
| Ag/$SnO_2$ (п) | 1000 | 9,7 | 9,5 | 8,8 |
| Ag/$In_2O_3$ (п) | 1000 | 9,3 | 9,1 | 9,1 |
| AgZnO (п) | 1000 | 9,8 | 9,4 | 9,0 |
| Ag/CdO (в) | 1400 | 9,9 | 9,9 | 9,2 |
| Ag/$SnO_2$ (в) | 1400 | 10,0 | 10,0 | 9,6 |
| Ag/$MnO_2$ (в) | 1400 | 9,7 | 9,5 | 9,4 |
| Ag/CuO (в) | 1400 | 9,4 | 8,9 | 7,7 |
| Ag/$In_2O_3$ (в) | 1400 | 10,0 | 9,9 | 9,3 |
| Ag/ZnO (в) | 1400 | 9,9 | 9,8 | 9,6 |
| Ag/CdO (п) | 1400 | 10,0 | 10,0 | 9,7 |
| Ag/$SnO_2$ (п) | 1400 | 10,0 | 10,0 | 10,0 |
| Ag$MnO_2$ (п) | 1400 | 10,0 | 9,9 | 9,7 |
| Ag/CuO (п) | 1400 | 10,0 | 10,0 | 9,9 |
| Ag/$In_2O_3$ (п) | 1400 | 10,0 | 9,9 | 9,4 |
| Ag/ZnO (п) | 1400 | 9,9 | 9,8 | 9,7 |

Примечание. в — волокнистый, п — порошковый материал.

локон в матрице, расстояния между волокнами, их непрерывности и объемного содержания. Композиционные материалы обладают сильной анизотропией свойств и при ориентации волокон перпендикулярно контактной поверхности можно достичь уменьшения обгорания и сваривания контактных материалов. У серебра, армированного непрерывными волокнами никеля, более чем на 50 % снижается обгорание по сравнению с обычным порошковым материалом. При этом волокнистый материал обладает гораздо большей пластичностью и выдерживает большую степень деформации при высадке заклепок, чем спеченный материал. Существенное улучшение контактных свойств достигается при использовании монокристаллических нитей графита вместо его порошка при производстве материалов на базе Ag—C.

Перспективно применение армированных материалов для контактных пружин. Армированные серебряные материалы обладают наилучшими сочетаниями пружинных свойств и электропроводности среди используемых в настоящее время материалов для контактных пружин.

Материалы, содержащие дисперсные оксиды, после экструзии или волочения также приобретают волокнистую структуру с расположением волокон вдоль продольной оси полуфабриката. Контакты из таких материалов с расположением волокон перпендикулярно поверхности контактирования в зависимости от вида оксида в ряде случаев имеют более высокую стойкость к свариванию и обгоранию, чем порошковые материалы; при этом уменьшается время воздействия электрической дуги на поверхность контактирования (табл. 6.13) [721].

*ТАБЛИЦА 6.14*

ХАРАКТЕРИСТИКИ СВАРИВАНИЯ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СПЛАВА Ag—Cu

| Сплав | $I_{с.min}$, кА | $F_{с.max}$, Н | $\sigma_{с.max}$, МПа | $I_{пл.min}$, А | $U_{пл}$, В |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 4,13 | 560 | 480 | 5,0 | 0,48 |
| 2 | 4,15 | 580 | 480 | 4,8 | 0,42 |
| 3 | 4,0 | 660 | 540 | 4,4 | 0,36 |
| 4 | 3,8 | 780 | 470 | 4,3 | 0,47 |

Примечание. *1* — скорость кристализации 12 мм/ч, расстояние между волокнами 1,89 мкм; *2* — 18 мм/ч; 1,62 мкм; *3* — 24 мм/ч, 1,38 мкм; *4* — литой сплав Ag—28 % Cu. $I_с$ — ток сваривания; $F_с$ — сила сваривания; $\sigma_с$ — прочность сваривания; $I_{пл}$ — ток плавления; $U_{пл}$ — напряжение плавления.

Направленной кристаллизацией получен сплав Ag—28 % Cu с волокнистой структурой, обладающей высокой стойкостью к свариванию (табл. 6.14) [722].

Преимущество сплавов с волокнистой структурой, особенно сплава *1* с максимальным расстоянием между волокнами, в полной мере проявляется при дребезге контактов (табл. 6.15).

*Применение контактных материалов на основе серебра*

Выбор контактного материала производится с учетом требований, предъявляемых к электротехническим аппаратам. Ниже приводятся материалы, рекомендуемые для различных нагрузок: номинального тока и напряжения $I_н$, $U_н$; тока замыкания и размыкания $I_з$, $I_р$, числа циклов коммутации $N$.

*Осветительная аппаратура:* $I_н = 6 \div 16$ А, $U_н = 250$ В, $N = 50000$. Материалы: при $I_н = 6$ А—Ag, Ag—0,1 % Ni; Ag(3—10) % Cu; при $I_н \geqslant 6$А—Ag, Ag—0,1 % Ni, Ag—(3—10) % Cu, Ag—10 % CdO.

*Выключатели бытовых приборов:* $I_н = 1{,}2...63$А, $U_н = 50$, 380/220 В, $N = 16^4—10^5$.

*Материалы:* Ag—0,1 % Ni, Ag—(10—30) % Ni, Ag—10 % CdO.

*Защитные автоматы:* $I_н = 6$, 10...63 А, $U_н$ 380/220 В.

Материалы: Ag—3 % C в паре с серебряной бронзой или Ag—

*ТАБЛИЦА 6.15*

ХАРАКТЕРИСТИКИ СВАРИВАНИЯ ПРИ ДРЕБЕЗГЕ КОНТАКТОВ

| Сплав | $F_{с.max}$, Н, при энергии дуги, Вт·с | | | $S_с$, мм², при энергии дуги, Вт·с | | | $\sigma_с$, МПа |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0,1 | 1,0 | 10 | 0,1 | 1,0 | 10 | |
| 1 | 0 | 40 | 480 | 0,38 | 1,1 | 6,2 | 69 |
| 2 | 13 | 120 | 320 | 0,28 | 1,0 | 6,0 | 100 |
| 3 | 50 | 160 | 280 | 0,40 | 1,3 | 5,7 | 180 |
| 4 | 50 | 160 | 270 | 0,21 | 0,9 | 6,2 | 200 |

Примечание. Сплавы те же, что в табл. 6.14. $F_с$ — сила сваривания; $S_с$ — площадь сваривания; $\sigma_с$ — прочность сваривания.



40 % Ni, а также Ag (10—15) % CdO. Основной критерий выбора — стойкость к свариванию.

*Автоматические выключатели:* $I_н = 25 \div 100$ А, $U_н = 380/220$ В, $I_з = I_р = 200$, 300, 400 А.

Здесь сваривание возможно при подаче тока на замкнутые контакты, поэтому используют материалы с высокой электропроводностью: Ag(10—30) % Ni, Ag—10 % CdO, Ag—(3—5) % C в паре с серебряной бронзой или Ag—30 % Ni, Ag—8 % ZnO.

*Кулачковые, программные выключатели, сигнализаторы* (вспомогательные контакты): $I_н \leqslant 10$ А, $U_н = 220$ В, $N = 10^4—10^6$. При $I_н < 1$ А, когда необходимо низкое и стабильное переходное сопротивление, используют Ag или Ag—0,1 % Ni, при $I_н > 1$ А и $I_з \leqslant 110$ А используют Ag(10—20) % Ni, реже Ag(3—10) % Cu. При повышенной вибрации рекомендуется Ag—10 % CdO.

*Выключатели электродвигателей.* $I_н = 6$, 10...1000 А, $N = 10^3—10^7$, $U_н = 60/60$; 110/125; 220/220; 440/380; 600/500; 1200/1000 (в числителе — постоянный ток, в знаменателе — переменный):

| $I_н$, А | $I_з$, А | Материалы |
|---|---|---|
| 10 | 10 | Ag, Ag—0,1 % Ni |
| 1 | 10 | Ag—(3—10) % Cu |
| 50 | 10—56 | Ag—10 % Ni |
| 6 | 16—50 | Ag—0,10 Ni, Ag (3—10) % Cu |
| 10—100 | 25—100 | Ag—10 % Ni |
| 2—20 | 25—100 | Ag—10 % CdO |
| 100 | 160 | Ag—10 % CdO |
| 25 | 100 | Ag—(12—15) % CdO |

Что касается материалов Ag—CdO, то при магнитной индукции до $2 \cdot 10^{-3}$ Тл применяют сплавы после ВО, свыше $3 \cdot 10^{-3}$ — порошковые материалы; в диапазоне $2—3 \cdot 10^{-3}$ Тл и низких скоростях используют ВО материалы, при высоких скоростях — порошковые.

*Силовые выключатели.* $I_н = 25 \div 1000$ А, $N = 3 \cdot 10^4$, $U_н = 60/60$; 125/110; 250/250; 380/440; 506/600; 750/800; 1000/1200 (в числителе — переменный ток, в знаменателе — постоянный):

| $I_н$, А | $I_р$, А | Материалы |
|---|---|---|
| ⩽63 | ⩽1000 | Ag (10—15) % CdO, Ag—8 % ZnO |
| 100—200 | ⩽10000 | Ag—8 % Zn, Ag (50—70) % W, Ag—40 % Ni в паре с Ag—(⩽5) % C |
| 250—400* | ⩽20000 | Ag—(50—70) % W, Ag—(40—70) % WC, Ag—(50—70) % Mo и Ag (30—40) % Ni в паре с Ag (⩽5) % C |
| >630* | >25000 | Ag—(50—70) % W, Ag (40—70) % WC, Ag—(50—70) % Mo |
| >250 | >15000 | Ag; Ag—10 % Ag—10 % CdO [(главные контакты Ag—(70—90) % W, серебряная бронза (предварительные и дугогасящие контакты)] |

* Без предварительных и дугогасящих контактов.

Для $I_з$ до 3000 предпочтительны материалы Ag—CdO, для $I_р = 2000 \div 5000$ А—Ag—ZnO. Для $I_з$ до 20000 А применяют пару Ag+C—Ag+Ni, свыше 25000 А преобладают псевдосплавы Ag—W и Ag—WC.

## 6.2. Материалы для потенциометров

Потенциометр — прибор, предназначенный для плавного или скачкообразного изменения электрического напряжения, т. е. регулируемый делитель напряжения, построенный из активных сопротивлений (проволочных, пленочных, жидкостных и др.).

*Основные требования, предъявляемые к материалам обмотки потенциометров* [9]

К сплаву, из которого готовится тонкая резистивная проволока обмотки, предъявляются следующие требования: стабильное удельное электросопротивление; малый (близкий к нулю или с минусовым знаком) т. к. с.; малая т. э. д. с. относительно меди; высокая антикоррозионная стойкость; высокая механическая прочность и пластичность; возможность получения тонких проволок микронных размеров; хорошая паяемость.

В приборостроении для обмотки потенциометров в основном применяют проволоку диаметром 0,02—0,12 мм.

*Низкоомные материалы для обмотки потенциометров*

К низкоомным потенциометрическим сплавам условно относят сплавы с удельным сопротивлением 0,02—0,2 мкОм·м на основе серебра и золота.

*Высокоомные материалы для обмотки потенциометров*

Высокоомными условно считают сплавы с удельным сопротивлением выше 1,0 мкОм·м.

Высокоомные резистивные отечественные и зарубежные сплавы, имеющие удельное сопротивление $\rho=1{,}3\div1{,}8$ мкОм·м, являются в основном модифицированными Ni—Cr сплавами.

Сплавы благородных металлов, легированные другими компонентами, обладают удельным сопротивлением 1,2—2,3 мкОм·м, минимальным т. к. с. и высокой коррозионной стойкостью. Наиболее распространен в последнее время сплав ПдВ—20. Его высокая коррозионная стойкость сочетается со стабильными электрическими характеристиками, высокой технологичностью и износостойкостью. Сплав разработан Институтом металлургии им. Байкова совместно с работниками промышленности и обладает следующими свойствами: $\rho=1{,}07\div1{,}18$ мкОм·м; т. к. л. р. — $\alpha_{270-370\ \text{К}}=4{,}8\div6{,}9\cdot10^{-5}$ град$^{-1}$; $\sigma_в=640\div840$ МПа; $\delta=26\div30$ %; переходное сопротивление в паре с Ag 0,006 Ом [9]. При работе в агрессивных средах (морская вода, повышенная влажность, пары аммиака, сернистого газа и т. д.) сплав сохраняет свои электрические характеристики, что обеспечивает бесперебойную работу приборов в этих условиях. Имеются данные, что реохорд с намоткой из сплава ПдВ—20, в агрессивной среде, содержащей 0,05—0,13 мг сероуглерода, работает почти год без зачистки и нарушения контакта. Высокая износостойкость сплава обеспечивает рабочий ресурс прибора 10 млн. циклов, в то время как ресурс приборов со сплавами других марок колебался от 60 тыс. до 3 млн. циклов. С применением этого сплава в прецизионных потенциометрах срок их службы увеличился примерно в 100 раз.

Освоение промышленного выпуска этого сплава полностью обеспечивает потребности народного хозяйства в коррозионностойких потенциометрических материалах.

Хорошей основой для создания высокоомных потенциометрических сплавов являются сплавы системы Fe—Pd, легированные золотом. Кинетике упорядочения и достижению высокого ρ (2,0 мкОм·м) и низкого т. к. с. ($10^{-4}$—$10^{-6}$) посвящено много новых работ.

*Материалы для контактов*

Материал токосъемного элемента движка, как и материал резистивного элемента, должен быть устойчив против электрической эрозии и коррозии, легко обрабатываться, обладать свойствами, препятствующими свариванию контактов, иметь высокую тепло- и электропроводность, высокую износостойкость (табл. 6.16).



ТАБЛИЦА 6.16

СВОЙСТВА СПЛАВОВ ДЛЯ ПОТЕНЦИОМЕТРОВ [9]

| Марка сплава | ρ, мкОм·м | $\sigma_в$, МПа | δ, % (после отжига) | т.к.с.×$10^3$ (после отжига) |
|---|---|---|---|---|
| Зл91 | —/0,188 | (960—1100)/540 | 20—30 | — |
| ЗлХ—0,5 | —/(0,23—0,26) | (920—1100)/(560—500) | 20—28 | — |
| ЗлХ2,8 | —/(0,51—0,53) | (920—1300)/(570—500) | 20—28 | — |
| ЗлМ800 | —/(0,041—0,137) | (800—1040)/550 | 22 | — |
| ПлИ—10 | —/0,24 | (550—750)/(300—400) | 5 | 1,3 |
| ПлИ—20 | —/0,32 | (950—1150)/(600—750) | — | 0,9 |
| ПлИ—25 | —/0,33 | (1000—1250)/(700—850) | — | 0,8 |
| ПлМ—2,5 | —/0,30 | (600—900)/(400—550) | — | 1,0 |
| ПлМ—8,5 | —/0,56 | (900—1300)/(500—650) | — | 0,4 |
| ПлН—4,5 | —/0,22 | (900—1300)/(500—650) | — | 2,1 |
| ПдСр—40 | —/0,42 | (750—1000)/(350—450) | 35 | 0,03 |
| ПдСрМ | —/0,42 | (800—1100)/(500—600) | — | — |
| ПдВИД—78 | 0,94/1,10 | 1266/970 | 23 | 0,058 |
| ПдВТ—1 | 1,00/1,15 | 1690/980 | 26 | 0,062 |
| ПдВН—2 | 1,07/1,22 | 1720/970 | 24 | 0,073 |
| ПдВТ—2 | 1,09/1,22 | 1840/1070 | 23 | 0,065 |

Примечание. В числителе приведены значения для сплава после деформации, а в знаменателе после отжига.

Всеми этими свойствами обладают двойные, тройные и многокомпонентные сплавы золота. Сплавы 800, 750, 625, 583 пробы, а также многокомпонентные сплавы, подвернутые дисперсионному твердению или упорядочению, а в некоторых случаях и сочетанию фазовых превращений, успешно выполняют функции подвижного контакта в потенциометрах. Твердость и прочностные свойства, обусловленные большой суммарной деформацией (без снятия напряжений), неустойчивы при переменных и особенно при повышенных температурах за счет диффузионных и релаксационных процессов. Кроме того, наличие большого количества дефектов, возникших при пластической деформации, увели-

ТАБЛИЦА 6.17

ХАРАКТЕРИСТИКИ КОНТАКТНЫХ ПАР [377, с. 216—218]

| Материал: кольца (диаметр 1 см) | Материал: щетки | $P$, Н | $v_к$, об/мин | $L_ц \cdot 10^{-3}$, м | $G \cdot 10^{-9}$, г | Характер износа |
|---|---|---|---|---|---|---|
| СрИд10 | СрИд3 | 0,25 | 10 | 36 | — | Схватывание |
| СрНМ2—20 | Ср999 * | 0,22 | 10 | 45 | — | Окислительный |
| СрНМ2—20 | СрМ30 | 0,15 | 10 | 27 | — | Схватывание |
| АПдС70 | ПдВ20 | 0,25 | 60 | 170 | 8 | » |
| АПдНС70 | АСДсМ98—2 * | 0,25 | 10 | 56 | 2 | Окислительный |
| АСПд317 | АСПдсМ95—5 | 0,25 | 10 | 56 | 1 | » |
| ПдВ20 | ЗлМ800 | 0,25 | 10—60 | 170 | 1 | » |
| ПдВ20 | ПдВР10 | 0,3 | 10 | 12 | — | Схватывание |
| ПдЗлРу1—8 | ЗлМИд4 | 0,29 | 10 | 36 | 7 | Смешанный |
| ПдСрБ0,08 | ЗлСрМ583 | 0,25 | 10 | 113 | 2 | Окислительный |
| ПдВИд86 | ЗлМ800 | 0,25 | 10 | 56 | 5 | » |
| ПлИ25 | СрМБ02* | 0,26 | 10 | 36 | 2,6 | » |
| ПлН4,5 | АПдНС70 | 0,25 | 10—60 | 190 | 1,5 | » |
| ПлН4,5 | ПдИ18 | 0,25 | 60 | 36 | 25 | Схватывание |
| ЗлХ0,5 | ЗлМ800 | 0,25 | 10 | 170 | 0,7 | Окислительный |
| ЗлХ0,5 | ЗлМ800 | 0,25 | 60 | 120 | 1 | » |
| ЗлХ0,5 | ЗлПл2 | 0,25 | 10 | 56 | 2,5 | » |
| ЗлХ0,5 | ЗлИд5 | 0,29 | 10 | 56 | 1 | » |
| ЗлХ0,5 | ЗлГл2 | 0,29 | 10 | 56 | 2,5 | » |
| ЗлХ0,5 | ЗлМСрПлПдЦ1 | 0,06 | 10 | 113 | 0,18 | » |
| ЗлПл2 | ЗлМСрПлПдЦ1 | 0,06 | 10 | 113 | 0,75 | » |
| ЗлПл2 | ПлСрЗлПдМЦ1 | 0,06 | 10 | 113 | 0,5 | » |
| ЗлСр10 | ЗлПл2 * | 0,25 | 10 | 56 | 6 | » |
| ЗлСр10 | ЗлМ800 | 0,25 | 10 | 56 | 25 | » |
| ЗлСр10 | ЗлМСрПлПдЦ1 | 0,1 | 10 | 113 | 0,6 | » |

Примечание. $P$ — усредненное усилие нажатия щетки на кольцо; $v_к$ — скорость вращения кольца; $L_ц$ — рабочая длина щетки; $G$ — удельный износ пары за один оборот кольца.

* Для этих пар наблюдалось нарушение контактирования.

чивает каталитическую и химическую активность контактных материалов. Поэтому для таких материалов обычно проводят технологическую операцию — снятие напряжений.

*Сплавы Au—Cu.* Вышесказанное наглядно показано на сплаве AuCu25. Высокие прочностные свойства, стабильные в широком интервале температур, получены термообработкой в строго определенном температурном и временном режиме.

Микротвердость $H_\mu = 2940$ МПа; $\sigma_в = 1176$ МПа; $\sigma_т = 335$ МПа; $\delta = 20$ %; $\rho = 0{,}057$ мкОм·м (в деформированном состоянии 0,15).

*Сплавы Au—Ag—Cu.* Значительные результаты получены на классическом тройном сплаве золота марки ЗлСрМ—583—80. Механические свойства его повышены в три раза за счет старения и упорядочения матрицы.

Свойственный этому сплаву прерывистый распад не позволял упрочнять сплав ни при каких режимах обработки. При температурах ниже 280 °С в сплаве происходит не только распад пересыщенного твердого

ТАБЛИЦА 6.18

КОНТАКТНОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ ($10^{-3}$ Ом) ПАР В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ [377, с. 212—214]

| Материал: кольца | Материал: щетки | Перед испытаниями | Повышенная влажность | Морской туман | Сернистые соединения |
|---|---|---|---|---|---|
| СрНМ2—20 | Ср999 | 10 | 20 | 20—10⁶ | 10⁶ |
| ПлН4,5 | АПдНС70 | 6 | 10 | 20 | 10—200 |
| ПлН4,5 | ПдИ18 | 7 | 10 | 10 | 10—500 |
| СрНМ2—20 | ПдИ18 | 9 | 15 | 50—10⁶ | 10³—10⁶ |
| ПлН4,5 | Ср999 | 5 | 15 | 25 | 50—10⁶ |
| СрНМ2—20 | АПдНС70 | 9 | 20 | 20—10⁶ | 10⁶ |
| ЗлХ0,5 | ЗлМ800 | 4 | 6 | 6 | 10 |

раствора, но и процесс атомного упорядочения. При упорядочении возникает огромное количество дефектов в виде антифазных границ. Обогащение антифазных границ атомами примеси приводит к образованию большого числа зародышей новой фазы, распределенных в объеме зерна. В результате прерывистый распад в сплаве полностью подавляется. Дисперсность выделяющейся фазы столь велика, что заметить распад можно только с помощью электронного микроскопа.

Мелкозернистая структура непрерывного распада очень устойчива к коагуляции при температурах ниже 280 °С, т. е. во всем интервале температур, где сохраняется упорядоченное состояние матрицы. Это объясняется закреплением частиц выделившейся фазы сеткой антифазных частиц [377, с. 159, 160].

*Выбор контактной пары*

В зоне скольжения контакта происходят сложные явления, поэтому выбор контактной пары всегда представляет значительную трудность и, как правило, осуществляется в результате многочисленных экспериментов. Минимальную т. э. д. с. между обмоткой и подвижным контактом (большую т. э. д. с. считают признаком склонности контактной пары к схватыванию) достигают изготовлением того и другого элемента контактной пары из однородного материала (табл. 6.17, 6.18).

Хорошо зарекомендовали себя сплавы на основе золота Зл—91, ЗлХ—2,8, ЗлХ—0,5 для обмотки потенциометров, работающих с малыми контактными давлениями с проволочной щеткой (мухолапкой). Сплавы используют в паре со щеткой из Au—Cu сплава ЗлМ—800.

В потенциометрах, работающих при контактном усилии от 0,1 до 0,7 Н, что свойственно узлам, подверженным вибрациям, хорошо зарекомендовала себя потенциометрическая пара с обмоткой из палладиевого сплава марки ПдВ—20 и контактом из ЗлМ—800. Эта пара работает без смазки 10000 циклов, обеспечивая высокую износостойкость в условиях абразивного износа в различных агрессивных газах [377, с. 198—200].

## 6.3. Термопары и термометры сопротивления

*Области использования и основные требования к материалам*

Высокая коррозионная стойкость, определяющая стабильность физико-химических свойств платины и металлов платиновой группы, обусловила широкое применение их в качестве материалов термоэлектродов термопар для наиболее точного измерения температур, а также процессов и явлений, протекающих в окислительной атмосфере.

К термоэлектродным материалам предъявляется ряд специфических требований [723].

1. Температура плавления термоэлектродов должна быть значительно выше измеряемой температуры, что позволит термопаре сохранить стабильность термоэлектрических свойств.

2. Материалы для термоэлектродов должны обладать высокой технологичностью, обеспечивающей возможность получения тонких проволок для изготовления термопар.

3. Термопара должна обладать достаточно высокой т. э. д. с. для достижения высокой точности измерения современными приборами. Т. э. д. с. термопары должна аддитивно возрастать с температурой без скачков, перегибов, максимумов и минимумов. Сложный характер кривой т. э. д. с. — температура затрудняет градуировку термопар и указывает на возможность существования превращений в сплавах. Последнее влечет за собой невоспроизводимость результатов измерений.

4. Термопара должна обладать стабильностью химических и физических свойств в определенном интервале температур и длительного промежутка времени.

5. Термоэлектродная проволока должна быть физически и химически однородной — это одно из главнейших условий, обеспечивающих точность измерения. При этом следует уделять большое внимание чистоте исходных компонентов для изготовления термоэлектродов, а также их высокому качеству. Если в настоящее время платиновые термоэлектроды из сплавов Pt—Rh обладают достаточной чистотой, технологичностью, высокой стабильностью и воспроизводимостью свойств, то термоэлектроды из Ir и Rh отличаются нестабильностью термоэлектрических свойств и значительной хрупкостью. Причина в первую очередь заключается в значительно меньшей степени чистоты этих металлов. Последнее не позволяет получать высококачественных проволок для термоэлектродов без дополнительной термообработки, а значит без загрязнения кислородом.

Хотя абсолютный предел измерения определяется температурой плавления термоэлектродов, предел устойчивой работы термопары лежит значительно ниже. Это связано с окисляемостью компонентов термоэлектродов, летучестью и диффузией металлов в горячем спае, химическими реакциями между материалом термоэлектродов, окружающей средой и изолирующей керамикой.



*Основные сплавы и их характеристики*

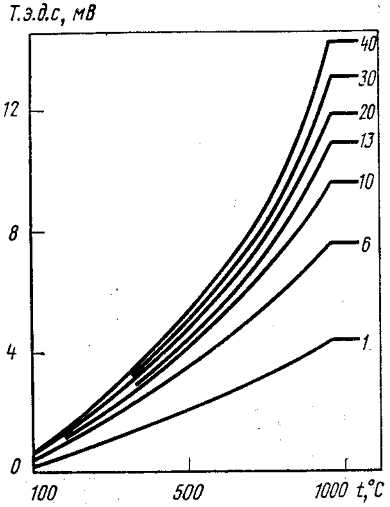



Рис. 6.12. Т. э. д. с. термоэлектродных сплавов Pt—Rh; цифры на кривых указывают Rh, % (по массе)

Первая Pt/Pt—Rh термопара была предложена Ле Шателье в 1887 г. Впоследствии различные композиции платиновых сплавов и сплавов других металлов платиновой группы рассматривались как возможные термоэлектродные материалы стабильных высокотемпературных термопар [724]. Наиболее широко используют Pt—Rh термопары, простые по технологии изготовления термоэлектродов и стабильные по своим термоэлектрическим свойствам. Сочетания композиций этих сплавов способны устойчиво работать длительное время до температур 1800 °С (табл. 6.19).

Необходимость измерения более высоких температур (2000—2500 °С) в окислительной среде и в настоящее время является актуальной. Все известные высокотемпературные термопары на основе W, Ti и Mo не могут работать в воздушной среде. В 1909 г. для работы до 2000 °С Гофманом предложена серия термопар из сплавов Ir. Иридий и его сплавы до сих пор остаются наиболее перспективными для разработки высокотемпературных термопар для воздушной и нейтральной среды [725—728].

Возможность применения платиновых сплавов в качестве компонентов термопар определяется ходом изменения т. э. д. с. с ростом температуры. Наибольшую точность при этом дают термопары, развивающие наиболее высокую т. э. д. с. Градуировочные кривые различных платинородиевых термопар [79] приведены на рис. 6.12. Среди этих термопар самую высокую т. э. д. с. в зависимости от температуры развивает термопара Ле Шателье (Pt/Pt10Rh). По мере увеличения содержания Rh в термоэлектродах снижаются величины т. э. д. с. Однако низкая величина т. э. д. с. от 0 до 200 °С в термопарах Pt30Rh/Pt6Rh и Rh/Pt20Rh позволяет применять эти термопары без термостатирования холодного спая. Применение термопары Pt40Rh/Pt20Rh затруднено из-за очень малой величины т. э. д. с. и для измерения с ее помощью температур с достаточной точностью требуются специальные усиливающие приборы.

Восстановительная среда (углерод и водород) оказывает вредное влияние на платину и ее сплавы. Они растворяются в платине, изменяют величину т. э. д. с. и охрупчивают термоэлектроды.

При работе в вакууме платина и ее сплавы выступают активными катализаторами, способствующими восстановлению керамики до металлов, которые в свою очередь хорошо растворяются в платине и платиновых сплавах. Исследования взаимодействия керамики из оксида магния, циркония, алюминия и тория в вакууме или в среде с недостаточным притоком кислорода показали, что восстановленные металлы при длительной работе в интервале температур 1200—1600 °С растворяются в платине в значительном количестве. Наиболее стойкой к воздействию

ТАБЛИЦА 6.19

## СВОЙСТВА НАИБОЛЕЕ РАСПРОСТРАНЕННЫХ ТЕРМОПАР ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

| Свойство | Термопара | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | платинель | Pt15Ir/Pd | Pt10Rh/Pt | Pt20Rh/Pt5Rh и Pt30Rh/Pt6Rh | Pt40Rh/Pt20Rh | Ir60Rh/Ir |
| Рекомендуемый интервал температур, °С | 0—1300 | 0—1450 | 0—1600 | 500—1700 | 1000—1850 | 1800—2200 |
| Температурный коэффициент т. э. д. с., мкВ/°С | 30 при 0 °С; 40—45 при 150—1000 °С; 32 при 1300 °С | 18 при 0 °С; 40 при 1000 °С; 47 при 1300 °С | 5 при 0 °С; 10—12 при 500—1700 °С | 0 при 0 °С; 9 при 1000 °С; 10 (20/5) и 11,5 (30/6) при 1700 °С | 3 при 1000 °С; 4,5 при 1800 °С | 7,5 при 1400 °С; 10,9 при 2000 °С |
| Стабильность и воспроизводимость | Хорошая | Хорошая | Отличная ниже 1400 °С; хорошая при 1400—1600 °С; плохая при 1600—1700 °С (менее стабильна в нейтральной атмосфере) | Отличная ниже 1500 °С; хорошая выше 1500 °С (возможно, менее стабильна в нейтральной атмосфере) | Отличная ниже 1500 °С; хорошая выше 1500 °С (возможно, менее стабильна в нейтральной атмосфере) | Или удовлетворительная, или плохая |
| Погрешность, °С | 0,1 при температурах ниже 300 °С; 1 °С в диапазоне 300—1100 °С, 2 °С выше 1100 °С | По-видимому, аналогична платинели | 0,3 при температурах ниже 1100 °С; 1 в диапазоне 1100—1500 °С; 5 в диапазоне 1500—1700 °С | 1 при температурах ниже 1100 °С; 2 в диапазоне 1100—1500 °С; 3 в диапазоне 1500—1700 °С | 2 в диапазоне 1000—1500 °С; 4 в диапазоне 1500—1850 °С | 20 |
| Атмосфера | Окислительная, нейтральная или вакуум | Окислительная | Окислительная, нейтральная или вакуум | | | Нейтральная |
| Достоинства | 1. Значительно стабильнее Х/А* термопары при температурах выше 1000 °С<br>2. Максимальная температура выше, чем у Х/А термопары<br>3. Т. э. д. с. приблизительно та же, что и у Х/А термопары<br>4. При соответствующей защите стабильна в восстановительной атмосфере до 1000 °С | 1. Выше 1000 °С коэффициент т. э. д. с. больше, чем у платинели<br>2. Максимальная температура выше, чем у платинели | 1. Наиболее точная при температурах выше 300 °С<br>2. Широкий диапазон применимости<br>3. Стабильность | 1. Более широкий диапазон температур, чем у термопары Pt10Rh/Pt<br>2. Хорошая стабильность при длительном применении при высоких температурах<br>3. Низкий коэффициент т. э. д. с. при комнатной температуре; поправка на температуру свободного конца мала | 1. Более широкий диапазон температур, чем у Pt20Rh/Pt5Rh<br>2. Хорошая стабильность при высокой температуре<br>3. Поправка на температуру свободного конца мала | 1. Термопара, которая может работать в окислительной атмосфере выше 1850 ° |

| Свойство | Термопара | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | платинель | Pt15Ir/Pd | Pt10Rh/Pt | Pt20Rh/Pt5Rh и Pt30Rh/Pt6Rh | Pt40Rh/Pt20Rh | Ir60Rh/Ir |
| Недостатки | 1. Легко загрязняется парами металлов<br>2. Стоимость выше по сравнению с Х/А термопарой | 1. Низкая механическая прочность<br>2. Pd адсорбирует водород.<br>3. Коэффициент т. э. д. с. меньше, чем у платинели при температурах ниже 1000 °С | 1. Легко загрязняется парами металлов<br>2. Особенно чувствительна к загрязнению Fe<br>3. Быстро корродирует при загрязнении S или P<br>4. Низкий коэффициент т. э. д. с. при температурах ниже 400 °С | 1. Те же, что и у термопары Pt10Rh/Pt | 1—3. Те же, что и у термопары Pt10Rh/Rt.<br>4. Низкий коэффициент т. э. д. с. | 1. Малый срок службы вследствие летучести оксида Ir<br>2. Хрупкость<br>3. В вакууме или нейтральной атмосфере чувствительна к загрязнению Fe<br>4. Неоднородна<br>5. Низкий коэффициент т. э. д. с. |

* Х/А — хромельалюмелевая термопара.



каталитической активности платины является керамика из оксида магния.

Отличия в стабильности работы термопары в вакууме и аргоне не наблюдалось. Т. э. д. с. заметно изменяется в вакууме $665 \cdot 10^{-5}$ Па при температурах выше 1200 °С и продолжительности работы 120 ч. Указано влияние примесей, в частности Fe, находящихся в керамике, на градуировочные параметры термопары. Так, в результате работы при 1600 °С в защитной керамике из оксида Al с содержанием 0,07 % Fe отклонения градуировки термопары при 860 °С составляют 2000 мкВ. В то время как при содержании в керамике 0,03 % Fe эти отклонения составляют лишь 400 мкВ в самых жестких условиях эксплуатации. Отклонения градуировки термопары в вакууме или другой атмосфере из-за испарения платины или родия не отмечалось.

*Термопары из иридиевых сплавов.* Иридиевые термопары были предложены для измерения температур до 2000 °С [29]. Эти термопары обладают невысокой, плавно изменяющейся т. э. д. с. Термопара Ir/Ir60Rh имеет практически линейную градуировочную характеристику при высоких температурах, термопара Ir50Rh/Ir10Ru обладает высокой чувствительностью. Помимо разработки высокотемпературных термоэлектродных материалов на основе только благородных металлов, были предприняты попытки использовать сплавы платиновых металлов с неблагородными.

В качестве термопар, работающих при температуре выше 2000 °С, исследовали сплавы Ir—Re во всем интервале концентраций в паре с W и Ir.

Характер изменения т. э. д. с. и рентгеноструктурные исследования позволили рекомендовать в качестве термопар сплавы Ir/Ir60Re и Ir/Ir70Re, пригодные для работы до 2450 °С в защитной атмосфере. Попытки создать подобные термопары для работы на воздухе оказались безуспешными.

Для работы в защитной атмосфере (вакуум или гелий) рекомендована комбинированная термопара W/Ir как наиболее устойчивая и обладающая высокой т. э. д. с. Этой термопарой пользуются до сих пор для точного измерения температур до 2300 °С в вакууме.

Близки к стандартным характеристикам термопары хромель—алюмель термопары типа платинель.

Положительный электрод этих термопар состоит из сплавов Au—35 % Pd, отрицательный — из тройного сплава Au—Pd—Pt, состав которого колеблется Pd—(13—14) % Au—(14—31) % Pt. Увеличение содержания Pt в сплаве улучшает механические свойства (виброустойчивость) при высоких температурах.

Платинели обладают высокой стабильностью т. э. д. с. при температурах до 1300 °С. Изменение т. э. д. с. в результате выдержки при температуре 1300 °С в течение 1000—2500 ч на воздухе не превышает 1 %. Примерно такое же изменение т. э. д. с. наблюдается во время длительного отжига при температурах 400—600 °С. Высокая стабильность т. э. д. с. платинелей наблюдается также при эксплуатации их в смеси влажного водяного пара с углекислым газом и в водороде. Максимальное изменение градуировки после 1000 ч нагрева в токе водорода при температурах до 1000 °С равно ±0,75 %. При более высоких температурах срок службы уменьшается и при 1300 ° составляет 200—400 ч.

Температурная зависимость т. э. д. с. термопар из благородных металлов приведена в табл. 6.20.

*Термометры сопротивления*

Материалы, используемые для изготовления чувствительных элементов термометров сопротивления, должны отвечать следующим требованиям: иметь наибольший температурный коэффициент сопротивления

*ТАБЛИЦА 6.20*

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ Т. Э. Д. С. ТЕРМОПАР ИЗ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

| Температура, °С | Т. э. д. с., мВ, термопар | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Pt10Rh/Au30Pd10Pt | Pt10Rh/Au40Pd | Ir50Rh/Ir10Ru | Ir/Rh40Ir | Pt30Rh/Pt6Rh | Rh/Pt20Rh |
| 100 | 2,97 | 4,37 | 0,67 | 0,37 | 0,03 | 0,07 |
| 200 | 6,4 | .8,92 | 1,45 | 0,80 | 0,16 | 0,15 |
| 300 | 10,6 | 13,31 | 2,33 | 1,20 | 0,41 | 0,27 |
| 400 | 15,12 | 18,64 | 3,27 | 1,82 | 0,75 | 0,41 |
| 500 | 19,6 | 24,21 | 4,27 | 2,38 | 1,21 | 0,58 |
| 600 | 25,00 | 29,82 | 5,29 | 2,94 | 1,76 | 0,81 |
| 700 | 30,38 | 35,55 | 6,30 | 3,49 | 2,43 | 1,09 |
| 800 | 35,7 | 41,32 | 7,29 | 4,05 | 3,20 | 1,44 |
| 900 | 41,0 | 46,93 | 8,26 | 4,61 | 4,08 | 1,83 |
| 1000 | 46,42 | 52,57 | 9,20 | 5,308 | 4,98 | 2,28 |
| 1100 | 51,8 | — | 10,11 | 5,72 | 5,95 | 2,82 |
| 1200 | 57,1 | — | 10,99 | 6,388 | 7,01 | 3,39 |
| 1300 | 62,42 | — | 11,84 | 6,84 | 8,11 | 3,99 |
| 1400 | — | — | 12,66 | 7,461 | 9,21 | 4,62 |
| 1500 | — | — | 13,45 | 7,95 | 10,33 | 5,30 |
| 1600 | — | — | 14,22 | 8,583 | 11,49 | 6,00 |
| 1700 | — | — | 14,99 | 9,06 | 12,67 | 6,74 |
| 1800 | — | — | 15,79 | 9,745 | 13,85 | 7,51 |
| 1900 | — | — | 16,54 | 10,18 | — | — |
| 2000 | — | — | 17,34 | 10,995 | — | — |
| 2100 | — | — | — | 11,654 | — | — |

(т. к. с.); монотонный характер изменения сопротивления в зависимости от температуры; сохранять постоянство химических и термоэлектрических характеристик, иметь возможно более высокую воспроизводимость электрических свойств. Для изготовления термометров сопротивления наиболее часто используют платину. Платиновые термометры сопротивления используют для измерения температур до 1100 °С в промышленных и лабораторных условиях и для воспроизведения Международной практической температурной шкалы в диапазоне 70—900 К.

Созданы конструкции платиновых термометров сопротивления для измерения высоких и низких температур, позволяющие с большой достоверностью и высокой воспроизводимостью (до ±0,05 °С) измерять температуры (от —263 до 1300 °С). Эти термопреобразователи имеют индивидуальную градуировку [29].

В отечественном приборостроении для термометров применяют упрочненную, так называемую волокнистую платину, обладающую повышенной стабильностью характеристик. В отожженном состоянии ее прочность в 1,8 раза выше прочности обычной платины, при этом почти не изменяется величина температурного коэффициента электросопротивления [29, с. 9].

Градуировочные характеристики платиновых термометров сопротивления стандартизованы [729].



*ТАБЛИЦА 6.21*

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ТЕРМОМЕТРОВ СОПРОТИВЛЕНИЯ

| Материал | Пределы измерения $T$, К | $\rho\cdot 10^8$, Ом·м, при $T$, К | Т. к. с., град$^{-1}$, при $T$, К | Воспроизводимость при повторных нагревах |
|---|---|---|---|---|
| Pt | 19—923 | 9,6 (273)<br>0,003 (536) | $3{,}9\cdot 10^{-3}$ (273)<br>$0{,}25\cdot 10^{-3}$ (533) | —<br>0,0007 К |
| Cu | 13—453 | 1,55 (273)<br>0,0002 (15) | $4{,}2\cdot 10^{-3}$ (273)<br>$6{,}0\cdot 10^{-5}$ (533) | —<br>— |
| In | 3,5—300 | 8,4 (273)<br>0,0025 (5) | $4{,}1\cdot 10^{-3}$ (273)<br>$7{,}0\cdot 10^{-4}$ 13 | —<br>0,0015 К |
| Ge | 1,8—10 | 89,0 (273) | —1,0 (4,2)<br>—2,8 (2) | —<br>0,001 К |
| Графит | 0,1—80 | 2500—6300 | —0,1 (10)<br>—1,0 (3) | —<br>0,1 % |

Для замера температур расплавленных металлов в интервале 2940—2220 °С используют термометры сопротивления, чувствительный элемент которых изготовлен из оксида тория, а выводы — из иридиевых или циркониевых стержней. Погрешность измерения такими термометрами составляет 1—2 % в течение 1000 ч, время установления показаний 2—3 с [729].

Для измерения сверхнизких температур пригоден сплав Rh—0,5 % (ат.) Fe; температурный интервал работы 0,35—40 К, изменение сопротивления на градус К незначительно. В табл. 6.21 приводятся сравнительные характеристики различных термометров сопротивления.

## 6.4. Тензодатчики

Тензодатчики служат для измерения деформаций, вызываемых механическими напряжениями в деталях конструкций или образцах материалов.

Тензодатчики являются наиболее универсальным средством экспериментального исследования напряженного состояния в деталях машин в рабочем состоянии.

Чувствительные элементы — тончайшие проволоки и ленты микронных сечений прецизионных тензодатчиков — изготавливают из сплавов для сопротивлений. Помимо требований, предъявляемых к резисторам, для тензорезисторов важной характеристикой является тензочувствительность, определяемая по формуле

$$S = \frac{\Delta R/R_\varepsilon}{\Delta l/l},$$

где $\Delta R/R_\varepsilon$ — относительное приращение электросопротивления; $\Delta l/l$ — относительное удлинение (или сжатие); $\varepsilon$ — относительная деформация. Тензочувствительность должна быть постоянной в интервале рабочих температур.

Выбор сплавов для тензодатчиков, работающих в диапазоне (270—570) К, не представляет трудностей. К сплавам для высокотемпературных тензодатчиков (ВТД) предъявляют требования малой величины

ТАБЛИЦА 6.22

СПЛАВЫ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОЙ РЕШЕТКИ ПРОВОЛОЧНЫХ ТЕНЗОМЕТРИЧЕСКИХ ДАТЧИКОВ СОПРОТИВЛЕНИЯ [29]

| Состав сплава, % (по массе) | $\rho \cdot 10^{-8}$, Ом·м | Т.к.с.·$10^4$, град$^{-1}$ | $\sigma_в$, МПа | $S$ |
|---|---|---|---|---|
| Pd—40 % Ag | 40 | 0,3 | — | 1,9 |
| Pd—35 % Ag — 3 % W | 39,7 | — | — | — |
| Pd—36 % Ag — 4 % Cu | — | — | — | 4,5 |
| Pd—10 % W (оптимально 7 %) | 50 | 5 | 1350 | 3,6 |
| Pt—8 % W | 62,5 | 2,45 | | 3,7 |
| Pt—9 % W | 70 | 2,5 | 900 | 3,5 |
| ЛС—22 (модифицированный Pt—9 % W) | 70 | 2,2 | 900 | 3,5 |
| (15—80) % Pt — (15—80) % Pd — (2—12) % Mo | 57 | 3,9 | 1010 | 4,2 |
| 45 % Pt—45 % Pd—10 % Mo | 79 | 1,9 | 3300 | 4,0 |
| (15—65) % Pt — (15—65) % Pd — (2—35) % Ir | 49 | 2,5 | 1100 | 4,3 |
| (5—85) % Pt — 7,0 % Rh — 5—85 % Pd | — | — | — | 4 |

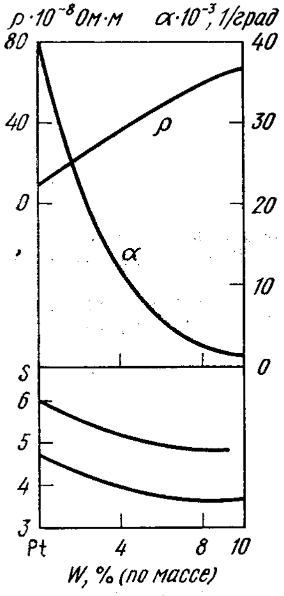



Рис. 6.13. Удельное электросопротивление, его температурный коэффициент и тензочувствительность ($S$) при 293 и 570 К (верхняя кривая) сплавов Pt—W

температурного коэффициента сопротивления и изменения сопротивления во времени, воспроизводимости температурной характеристики при повторных нагревах. Удовлетворить эти требования трудно вследствие широкого интервала температур и необратимых диффузионных процессов, протекающих в сплавах при повышенных температурах.

В качестве материалов для ВТД разработаны и получили промышленное применение сплавы на основе трех систем благородных металлов Ag—Pt, Pd—W, Pd—Mo—Pt (табл. 6.22).

С целью приближения к нулю т. к. с. в интервале температур (290—820) К для стандартного сплава PdAg36Cu4 предложен отжиг в интервале температур (670—970) К и охлаждение с печью проволоки и изделий из нее. Отжиг обеспечивает получение из этого сплава прецизионной микропроволоки с близким к нулю т. к. с. в широком интервале температур. Материал вполне удовлетворяет метрологическим требованиям в интервале температур (270—720) К [29, с. 189—194].

При плавке и термообработке сплавов PdAg на температурную характеристику сопротивления и изменение сопротивления во времени влияет газовая среда из-за сильного газопоглощения и внутреннего окисления сплава. Кислород воздуха, влияя на



упорядочение сплава, обеспечивает термокомпенсированную температурную характеристику сопротивления сплавов PdAg, что позволяет расширить высокотемпературную область их применения **[730]**.

Для высокотемпературной области (570—1270 К) самым перспективным материалом для тензодатчиков считались PtW8; PtW9,5 (предпочтительнее PtW8) (рис. 6.13).

Тензодатчики из этого материала обладают $S=4{,}45$; влияние холодной обработки незначительно, стабильность удовлетворительная вплоть до 1070 К [731].

После намотки проволоки диаметром 0,023 мм ВТД отжигают и стабилизируют при 870 К в течение 100 ч. Их $S=3{,}74 \pm 0{,}008$ при допустимых отклонениях 0,126. При 200 ч выдержке в окислительной атмосфере при температуре 870 К изменение сопротивления во времени составляет 14 (мкОм·Ом)/ч без значительного изменения т. к. с. и $S$ [732].

Стабильность сплава PtW9 повышается в области температур (770—970 К) за счет незначительного легирования одним из переходных элементов. Сплав известен под маркой ЛС—22, т. к. с. такого сплава ниже базового [29].

Установлено, что по тензометрическим характеристикам сплавы Pd—Mo превосходят сплавы Pt—W. Однако сопротивление окислению сплавов Pd—Mo недостаточно. Для улучшения сопротивления окислению в сплавы Pd—Mo введена Pt и получены сплавы, значительно превосходящие Pt—W, в частности сплав 45 % Pd—45 % Pt—10 % Mo.

## 6.5. Магниты

*Сплавы системы Co—Pt.* Наиболее высокой $H_c$ (до 430 кА/м) обладают Co—Pt сплавы приблизительно стехиометрического состава при $(BH)_{max}=75 \div 90$ кДж/м³, а также монокристаллы ($H_c=560$ кА/м).

В СССР изготавливают сплавы типа ПлК—76 и ПлК—78 в виде прутков и полос. Высокая пластичность этих сплавов позволяет изготовлять из них детали практически любой конфигурации. Техническими условиями регламентируется состав: (76,5—79,5) % Pt, остальное Co [733—735].

За рубежом готовят сплавы-аналоги: в Англии — марки Платинакс П, в Японии — Коплакс 50.

В сплаве Co—Pt, близком эквиатомному составу, максимальные значения $H_c$ соответствуют состояниям с упорядоченной фазой. Двухступенчатый отжиг по режиму 700 °С (10—5) мин+600 °С 2 ч или 700 °С (3—5) мин+600 °С 5 ч улучшает магнитные свойства в большей степени по сравнению с одноступенчатым отпуском за счет получения на первой ступени отпуска однородной структуры и повышения степени дальнего порядка на второй ступени.

Результаты намагничивания приведены в табл. 6.23. Повышение магнитных свойств Co—Pt сплава достигается и при следующем режиме обработки: нагрев сплава до 1000—1200 °С, быстрое охлаждение со скоростью 10—150 °С/мин до 700—750 °С, выдержка при этой температуре 10 мин, дальнейшее охлаждение до комнатной температуры и последующий многоступенчатый отжиг в интервале температур 630—500 °С.

При такой термообработке достигаются следующие магнитные свойства: $B_r=0{,}7$ Тл; $H_c=434$ кА/м; $(BH)_{max}=104$ кДж/м³ (табл. 6.24).

Высоких магнитных характеристик достигают при сложном легировании сплава Co—Pt с последующей оптимальной термообработкой [734].

28*

ТАБЛИЦА 6.23

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Pt—Co ПОСЛЕ НАМАГНИЧИВАНИЯ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ ≥1580 кА/м [734, с. 183]

| Состав сплава, % (ат.) | $(BH)_{max}$, кДж/м³ | $B_r$, Тл | $H_c$, кА/м | $B_d$, Тл | $H_d$, кА/м | $\mu_r$ | $\alpha^*_B$, %/°С | $T_K$, °С |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Pt—(51—52)Co | 80—93,6 | 0,70—0,79 | 221,2—308,1 | 0,34—0,50 | 237—177,8 | 1,15 | — | 520—530 |
| Близкий к эквиатомному | 73,6 | 0,64 | 379,2 | 0,34 | 213 | 1,13—1,16 | 0,042 | 500 |
| Pt—50Co—(2—5)Pd | 76—84 | 0,62—0,72 | 316—395 | — | — | 1,1—1,2 | — | 550 |

* $\alpha_B$, %/°С — среднее значение температурного коэффициента магнитной индукции при нагреве до 100 °С.

ТАБЛИЦА 6.24

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Pt—Co ПОСЛЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПРИ $(BH)_{max}$ =72 кДж/м³ [734, с. 188]

| Состав сплава, % (ат.) | $H_c$, кА/м | $B_r$, Тл | $(BH)_{max}$, кДж/м³ | Термическая обработка |
|---|---|---|---|---|
| Pt—51,5Co | 309 | 0,79 | 93,6 | Изотермическая закалка с 1000 до 600 °С с выдержкой 15—50 мин |
| Pt—51Co | 395—410,8 | 0,72 | 96—100 | Изотермическая закалка с 1000 до 630—720 °С+отпуск при 620 °С, 20—60 мин |
| Pt—50Co—(2—5)Pd | 316—395 | 0,62—0,72 | 76—84 | Охлаждение со скоростью 15—20 °С/мин с 1000 до 600 °С, выдержка 1—5 ч |
| Pt—(40—45)Co—(5—10)Fe | 331—8—379,2 | 0,74 | 38—96 | — |
| Pt—(20—50)Co—(5—10)Fe | 316—347,6 | 0,8 | 84 | Изотермическая закалка с 900 до 620 °С+отпуск при 600—650 °С |
| Pt—44,5Co—5,0Fe—1,0—Ni | 316—347,6 | 0,77—0,80 | 108 | То же |
| Pt—44,5Co—5,0Fe—1,0Ni и 0,5CuO | — | — | 116 | » |

*Сплавы системы Fe—Pd.* Сплавы Fe—Pd вблизи эквиатомного состава относятся к типу упорядоченных сплавов (CuAuI). Деформация перед отпуском позволяет избежать быстрого роста зерен и получать $H_c$=63,2÷79 кА/м при $B_r$=1,0 Тл и $(BH)_{max}$=30,4 кДж/м³. Отпуск для получения оптимальных магнитных свойств проводят при температурах около 400 °С после холодной деформации с обжатиями 40—50 % [734, с. 189].

Задача повышения $(BH)_{max}$ состоит в одновременном достижении высоких значений коэрцитивной силы $H_c$, остаточной намагниченности и прямоугольной петли гистерезиса. Поскольку высокую $H_c$ следует ожидать в порошках сплава при приближении их размера к критическому, получены аэрозольные порошки размером 50, 0—70,0 нм сплава Fe—47 % (ат.) Pd. В оптимальном состоянии удельная магнитная энергия изотропного образца равна 36,0 кДж/м³.

При упорядочении структуры сплава Fe—47Pd из аэрозольного порошка, спрессованного одноосной сжимающей нагрузкой (300 МПа), формируется аксиальная кристаллографическая текстура в направлении [001].

Использование сплава в виде порошка с размером частиц, близким к критическому размеру абсолютной однодоменности, при наличии в нем кристаллографической и связанной с ней магнитной текстуры позволяет получить повышенное по сравнению с изотропным значение остаточной индукции и увеличить максимальную удельную магнитную энергию сплава до 64 кДж/м³ [733—735].

## 6.6. Упругие элементы

В приборостроении широко используются различные упругие элементы — торсионы, подвесы, растяжки, пружины, вибраторные ленты, большую часть которых изготавливают из тонкой проволоки.

Растяжки, широко применяемые в настоящее время в электроприборостроении в качестве опор подвижной части измерительного механизма приборов, представляют собой тончайшие ленты, сечение которых измеряется в микрометрах. Толщина растяжек составляет $3 \cdot 10^{-3}$—$3 \cdot 10^{-2}$ мм, сечение $2 \cdot 10^{-4}$—$2 \cdot 10^{-2}$ мм².

Растяжки современных приборов в зависимости от условий эксплуатации наряду с высокими значениями прочности и сопротивления малым пластическим деформациям должны обладать стабильностью физико-механических свойств во времени при высоких температурах, высокой динамической прочностью при ударах и вибрациях, иметь низкое удельное электрическое сопротивление или малую т. э. д. с.

Желательно, чтобы перед плющением проволока имела $\sigma_в$ не менее 2000 МПа, ρ не более 0,3 мкОм·м; для повышения чувствительности прибора желательно малое упругое последействие при кручении ($\beta \leqslant 0{,}05$ % от угла закручивания).

Область применения растяжек обширна; от гальванометров, пирометров, тахометров до прецизионных приборов и микровесов включительно.

Для прецизионных приборов применяют растяжки из сплава Pt—Ag, обладающие вполне удовлетворительными свойствами: $\sigma_в$= =2000 МПа; $\sigma_{пц}$=1600 МПа; $E$=175000 МПа; $G$=70000 МПа; $\alpha$=2,5× ×$10^{-4}$ град⁻¹; ρ=0,3 мкОм·м; т. к. с.=$10 \cdot 10^{-4}$ град$^{-1}$, т. э. д. с. в паре с Cu составляет 8 мкВ/°С [29].

В процессе плавки сплавов происходят потери серебра из-за избирательного испарения, а при волочении и плющении проволоки в ленту наблюдается ее расщепление. Эти недостатки уменьшаются за счет

сужения интервала кристаллизации сплава при его дополнительном легировании [736].

Исследование физико-механических свойств Ni—Pt сплава эквиатомного состава при различных условиях его упорядочения позволило установить оптимальный режим обработки и получить материал, удовлетворяющий требованиям, предъявляемым к растяжкам.

Сравнительные характеристики двух сплавов приведены ниже [736]:

| Сплав | $M$, мН·м/90° | $R$, Ом | Т. э. д. с., мВ/град | β, % | $\sigma_в$, МПа | $H_\mu$, МПа |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Pt—23 % Ni | 245 | 12,0 | 0,7 | 0,04 | 4812 | 5390 |
| Pt—20 % Ag | 245 | 12,0 | 8,0 | 0,05—0,08 | 4900 | 5390 |

Примечание. $M$ — противодействующий момент.

Свойства сплава Ni—Pt близки свойствам сплава Pt—Ag, но характеристики упругого последействия и т. э. д. с. в паре с медью значительно лучше [736].

Поскольку проволока для плющения должна быть не только высокопрочной, но и достаточно пластичной, необходимо получить сплав с мелкозернистой структурой. Это достигается одновременным прохождением процессов рекристаллизации и упорядочения при изотермических выдержках при температуре несколько ниже критической температуры упорядочения.

Свойства сплавов, применяющихся для изготовления растяжек за рубежом, приведены ниже:

| Сплав | $d$, кг/м³ | $E$, МПа | δ, % | $\sigma_в$, МПа | $G$, МПа | ρ, мкОм·м | Т. э. д. с. мкВ/град |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Pt—Ni | 19 080 | 205 800 | 1,0 | 1362 | 73 500 | 0,28 | +7,0 |
| Pt—Ag | 18 450 | 156 800 | 2,5 | 1862 | 65 080 | 0,44 | +69 |
| Pt—Ir | 21 800 | 235 200 | 1,6 | 2058 | 83 700 | 0,35 | +4,8 |
| Au—Ni | 15 620 | 98 000 | 2,0 | 1666 | 39 200 | 0,34 | —66,0 |

* В паре с медью.

Видно, что ни один из сплавов не обладает комплексом свойств, необходимых для растяжек.

Типы и основные параметры растяжек, изготовляемых в СССР, приведены в ГОСТе.

## 6.7. Припои

*Классификация припоев*

Припои или на основе благородных металлов, или содержащие их в своем составе, классифицируют на легкоплавкие ($T_{пл} \leq 450$ °С), среднеплавкие ($T_{пл} < 1000$ °С) и тугоплавкие ($T_{пл} > 1000$ °С).

*Легкоплавкие припои*

Припои In—Ag применяют для пайки золота в электронной технике, Sn—Ag — для пайки меди, никеля, медноникелевых сплавов, Pb—Ag— при ремонте автомобильных кузовов. Легкоплавкие припои, содержащие Ag, приведены в табл. 6.25, а свойства легкоплавких припоев для пайки керамики — в табл. 6.26.

Легкоплавкие припои на основе золота (табл. 6.27) обладают высокой коррозионной стойкостью, и большую их часть применяют для пайки интегральных схем.



ТАБЛИЦА 6.25

ЛЕГКОПЛАВКИЕ ПРИПОИ, СОДЕРЖАЩИЕ СЕРЕБРО [737]

| Состав, % (по массе) | $T_{пл}$, °С | Состав, % (по массе) | $T_{пл}$, °С |
|---|---|---|---|
| 96Sn—4Ag | 221 | 90In—10Ag | 230 |
| 97Sn—3Ag | 225 | 80In—15Pb—5Ag | 157 |
| 94,5Pb—5,5Ag | 309 | 50In—30Sn—19Pb—1Ag | 215 |
| 10Sn—88Pb—2Ag | 265 | 5In—90Pb—5Ag | 292 |
| 1Sn—97,5Pb—1,5Ag | 309 | 60Sn—36Pb—4Ag | 178 |
| 5Sn—90Pb—5Ag | 292 | 50Sn—46Pb—4Ag | 178 |

*Среднеплавкие припои*

Среднеплавкие серебряные припои предназначены для пайки меди, медноникелевых сплавов, никеля, ковара, нейзильбера, латуней и бронз, а также ковара со сталью, стали с медью и ее сплавами, меди с нике-

ТАБЛИЦА 6.26

СВОЙСТВА ЛЕГКОПЛАВКИХ ПРИПОЕВ ДЛЯ ПАЙКИ КЕРАМИКИ [37, 737]

| Состав, % (по массе) | $T_{пл}$, °С | $d \cdot 10^3$, кг/м³ | НВ, МПа |
|---|---|---|---|
| 95Sn—5Ag | 221—245 | 7,3 | 150 |
| 96,5Sn—3,5Ag | 221 | 7,3 | 150 |
| 95,5Sn—3,5Ag—1Cd | 220 | 7,3 | 170 |
| 88Sn—10Cd—2Ag | 205—250 | 7,4 | 250 |
| 90Sn—10Ag | 221—295 | 7,5 | 190 |
| 60Sn—36Pb—4Ag | 178—180 | 8,5 | 160 |
| 50Sn—46Pb—4Ag | 178—210 | 8,9 | 150 |
| 70Pb—27Sn—3Ag | 173—246 | 9,7 | 120 |
| 95Pb—5Ag | 304—365 | 11,2 | 100 |
| 97,5Pb—2,5Ag | 304 | 11,1 | 100 |
| 96,5Pb—2,5Ag—1,5In | 304 | 11,0 | 100 |
| 98,5Pb—1,5Ag | 304—314 | 11,5 | 90 |
| 97Pb—1,5Ag—1,5Sn | 304—310 | 11,5 | 110 |
| 97,3Pb—1,7Ag—1Zn | 320—350 | 11,3 | 60 |
| 67Cd—23Zn—10Ag | 270—380 | 8,4 | 600 |
| 73Cd—22Zn—5Ag | 270—310 | 8,3 | 600 |
| 69Cd—30Zn—1Ag | 270—290 | 8,0 | 450 |

ТАБЛИЦА 6.27

ЛЕГКОПЛАВКИЕ ЗОЛОТЫЕ ПРИПОИ [3, 737]

| Состав, % (по массе) | $T_{пл}$, °С | Состав, % (по массе) | $T_{пл}$, °С |
|---|---|---|---|
| 15Au—85Pb | 215 | 84Au—16Ga | 341 |
| 10Au—90Sn | 217 | 75Au—25Sn | 360 |
| 18Au—82Bi | 241 | 94Au—6Si | 370 |
| 80Au—20Sn | 280 | 17Au—83Te | 416 |
| 32Au—68Sn | 283 | 88Au—12Ge | 356 |
| 13Au—87Cd | 309 | 73Au—27Sn | 451 |

ТАБЛИЦА 6.28

ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ И ПАЙКИ СЕРЕБРЯНЫХ ПРИПОЕВ [7, 735]

| Марка припоя | $T_{sol}$, °C | $T_{lig}$, °C | $T_{п}$, °C | Марка припоя | $T_{sol}$, °C | $T_{lig}$, °C | $T_{п}$, °C |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ПСр92 | 779 | 890 | 899—982 | ПСр50 | 779 | 860 | 870 |
| ПСр72 | 779 | 779 | 780 | ПСрКМ50-34-16 | 630 | 685 | — |
| ПСр71 | 750 | 795 | — | ПСрМЦК45-15 | 615 | 615 | — |
| ПСрМо68-27,5 | 655 | 765 | — | ПСр40 | 590 | 610 | — |
| ПСр67 | 779 | 805 | 805—900 | ПСр37,5 | 725 | 810 | 810—860 |
| ПСр65 | 695 | 722 | — | ПСр25 | 740 | 775 | 780—830 |
| ПСр62 | 650 | 723 | 730—770 | ПСр25ф | 645 | 725 | — |
| ПСр50 | 779 | 860 | 870 | ПСр15 | 640 | 810 | 705—815 |
| | | | | ПСр10 | 822 | 850 | 850—900 |

лированным вольфрамом, нержавеющей и жаропрочной сталью. Температуры плавления ($T_{sol}$, $T_{lig}$) и пайки ($T_{п}$) стандартных среднеплавких припоев приведены в табл. 6.28.

ТАБЛИЦА 6.29

ПРИПОИ НА ОСНОВЕ ЗОЛОТА

| Содержание, % (по массе) | | | | $T_{пл}$, °C | $T_{п}$, °C | $d \cdot 10^{-3}$, кг/м³ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Au | Gu | Ni | прочие | | | |
| 95 | 5 | — | — | 965—970 | 1030 | 18,8 |
| 90 | 10 | — | — | 935—940 | 990 | 18,65 |
| 80 | 20 | — | — | 910 | 910 | 17,74 |
| 75 | 25 | — | — | 910—914 | 920 | 17,21 |
| 50 | 50 | — | — | 955—970 | 1000 | 15,1 |
| 82,5 | — | 17,5 | — | 950 | 950 | 16,0 |
| 75 | — | 25 | — | 950—990 | 1020 | 14,6 |
| 65 | 35 | — | — | 965—1075 | 1090 | 13,5 |
| 95 | — | — | 5 In | 647—830 | 830 | 18,7 |
| 80 | — | — | 20 In | 550—630 | 630 | — |
| 80 | 19 | — | 1Fe | 905—910 | 925 | — |
| 75 | 20 | — | 5Ag | 885—896 | 930 | 15,5 |
| 70 | 25 | — | 5Pd | 940—967 | 980 | — |
| 72 | | 27 | 6Cr | 975—1038 | 1050 | — |
| 68 | 22 | 8,9 | 1,0 Cr, 0,1B | 960—980 | — | — |
| 60 | 35 | — | 5 In | 860—900 | 955 | 14,9 |
| 60 | 20 | — | 20 Ag | 835—845 | 850 | 15,4 |
| 35 | 64 | — | — | 990—1010 | — | 12,5 |
| 35 | 62 | 3 | — | 973—1029 | 1040 | — |
| 20 | 78 | — | 2 In | 975—1025 | — | 10,9 |



ТАБЛИЦА 6.30

ТУГОПЛАВКИЕ ПРИПОИ

| Содержание, % (по массе) | | | | | $T_{sol}$, °C | $T_{lig}$, °C | $T_{п}$, °C |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ag | Pd | Cu | Au | прочие | | | |
| 68,4 | 26,6 | 5 | — | | 807 | 810 | 815 |
| 65 | 15 | 20 | — | | 805 | 900 | 905 |
| 64 | 33 | — | — | 3 Mn | 1180 | 1200 | 1220 |
| 70 | 30 | — | — | — | 1150 | 1200 | 1200 |
| — | 36 | — | 30 | 34 Ni | 1100 | 1120 | 1120 |
| | 15 | 34 | 51 | — | 998 | 1031 | 1040 |
| — | 60 | — | — | 40 Ni | 1237 | 1237 | 1250 |
| — | 21 | — | — | 31 Mn, 48Ni | 1120 | 1120 | 1125 |
| — | 18 | 82 | — | — | 1080 | 1080 | 1095 |
| — | 20 | — | 5 | 75Pt | 1645 | 1695 | 1710 |
| — | — | 60 | — | 40Pt | 1200 | 1250 | 1260 |

Большинство припоев на основе Au представляют собой двойные сплавы Au—Cu или Au—Ni либо трех- и многокомпонентные сплавы на основе этих систем и имеют температуру плавления от 800 до 1000 °C. Применяются в электронике, авиационной и космической технике для пайки деталей из меди, никеля и их сплавов, углеродистой и жаропрочной стали, молибдена, вольфрама и тантала (табл. 6.29) [3, 741, 742]. Паяные соединения отличаются высокой прочностью и стойкостью к окислению.

*Тугоплавкие припои*

Для пайки жаропрочных сталей, никелевых сплавов, бериллия, молибдена, циркония, вольфрама применяют припои на основе серебра, палладия, реже золота и платины (табл. 6.30).

Эксплуатационные характеристики паяных соединений при повышенных температурах зависят не только от состава припоя и паяемого материала, но определяются также диффузионными процессами в зоне пайки, способными усилить или ослабить паяное соединение.

## 6.8. Материалы для микроэлектроники

Микроэлектроника — отрасль науки и техники, изделия которой используются в самых различных областях народного хозяйства. Прогресс современной микроэлектроники неразрывно связан с прогрессом в получении и применении различных материалов, обладающих широким комплексом разнообразных свойств. Разработка новых изделий микроэлектроники стимулирует создание материалов с новыми свойствами, а также разработку новых технологических процессов, позволяющих формировать элементы микронных и субмикронных размеров с толщиной пленок и слоев от $10^{-2}$ до нескольких десятков микрометров.

*Разновидности элементов, выполняемых из благородных металлов и их сплавов*

С использованием благородных металлов в настоящее время серийно или в лабораторных условиях изготавливают различные элементы интегральных схем (ИС) и полупроводниковых приборов, иначе изделий микроэлектроники (ИМЭ). Кроме того, при производстве ИМЭ используют и вспомогательные элементы. Условно их можно разделить на 5 групп (рис. 6.14).

Контакты класса металл—полупроводник в ИС можно разделить на три группы: выпрямляющие контакты (ВК) или контакты с барь-

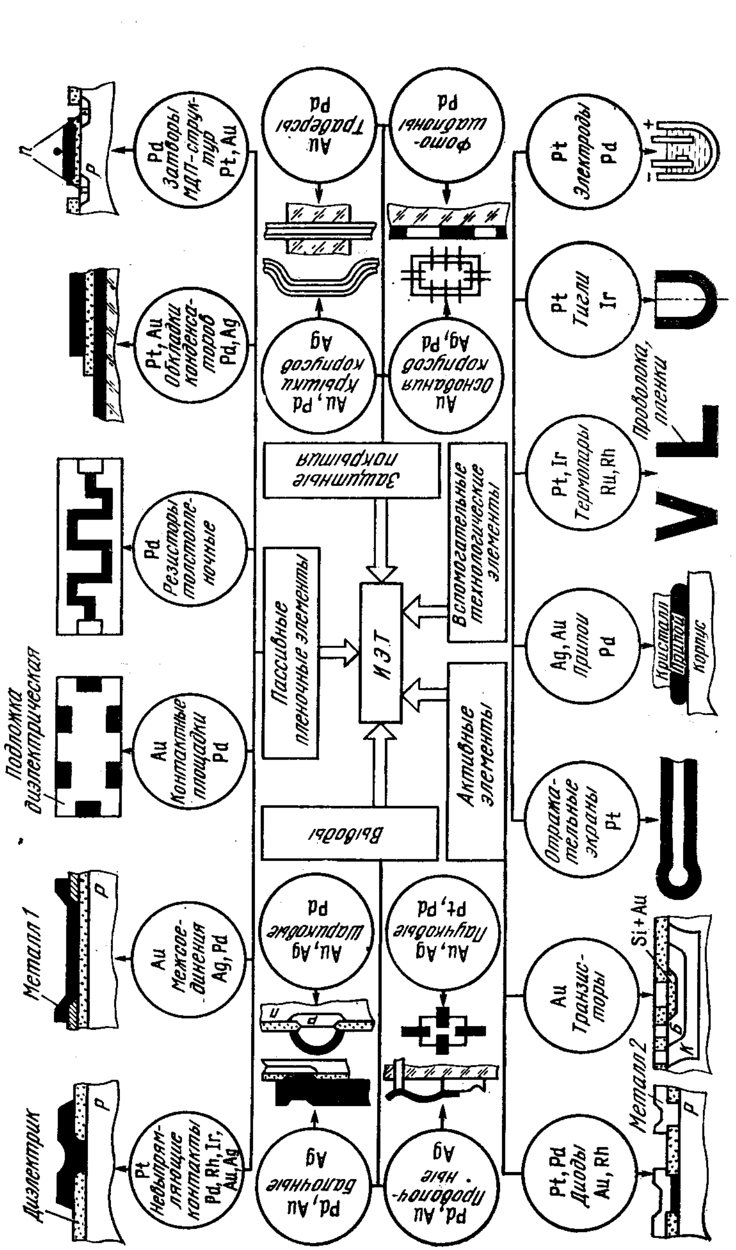



Рис. 6.14. Разновидности возможного применения благородных металлов при производстве ИС



ером Шоттки, невыпрямляющие контакты (НК) и пассивные контакты (ПК). ВК образуются, если $\varphi_м > \varphi_{пп}$ *n*-типа и если $\varphi_м < \varphi_{пп}$ *p*-типа, причем по концепции Шоттки высота барьера определяется только как разность абсолютных значений $\varphi_м$ и $\varphi_{пп}$. В реальных же контактах на высоту барьеров ВК оказывают влияние поверхностные состояния полупроводника, наличие в зоне контакта диэлектрической прослойки и силы зеркального изображения, которые определяют механизм прохождения тока через контакт: термоэлектронная эмиссия носителей над барьером, термополевая эмиссия, полевая эмиссия (туннелирование), рекомбинация носителей в области объемного заряда полупроводника или их сочетания.

Создание ВК связано с большими трудностями, прежде всего с выбором металла, подготовкой поверхности полупроводника, выбором метода нанесения металлической пленки и обеспечением режимов формирования проводящего слоя (ПС) заданной протяженности и состава.

НК — элемент, состоящий из полупроводника (резистора, металла) и слоя металла (сплава, химического соединения) и обеспечивающий прохождение электрического тока без заметного падения напряжения, без эффектов выпрямления и накопления зарядов, а связь между током и напряжением на нем выражается линейным законом и не зависит от полярности приложенного напряжения в широком диапазоне уровней энергии и длительности протекающих токов. Как правило, НК образуется между металлом и полупроводником, если $\varphi_м < \varphi_{пп}$ *n*-типа, $\varphi_м > \varphi_{пп}$ *p*-типа. Необходимо, чтобы удельное переходное сопротивление НК лежало в пределах $\sim 10^{-9}$—$10^{-10}$ Ом·м². Низкоомные НК получают легированием приконтактных областей полупроводника примесями того же типа проводимости до концентрации $1 \cdot 10^{25}$—$1 \cdot 10^{27}$ м$^{-3}$, созданием большого числа рекомбинационных центров в приповерхностном слое полупроводника и подбором металлов с указанными выше соотношениями работ выхода для *n*- и *p*-областей.

Помимо ВК и НК, в ИС подавляющую часть площади ($\sim 80$ %) занимают пассивные контакты (ПК), образованные между нижним слоем пленочной токопроводящей системы (ТС) и слоем диэлектрика, толщина которого достаточно велика и обеспечивает исчезающе малое действие электрического поля на полупроводник. Электрический ток (кроме тока утечки) через эти контакты не проходит. В процессе эксплуатации ПК должны иметь высокое стабильное электрическое сопротивление, приближающееся по величине к сопротивлению диэлектрика, а также высокие характеристики надежности, определяемые адгезией токопроводящих систем к диэлектрику и характером физико-химического взаимодействия металла с диэлектриком в течение времени эксплуатации и хранения [751].

По требованиям, предъявляемым к ИМЭ, для тонкопленочных элементов подходят легкоплавкие Al, In, (Al-Si), (Al-Cu), Al-Mg, тугоплавкие переходные Mo, W, Ti, (Ti-W) и другие металлы (сплавы), благородные тугоплавкие металлы, сплавы, твердые растворы и химические соединения на их основе; для НК и ВК—Pd, Pt, Ru, Rh, Ir, Os, (Pd-Ti), (Pd-V), образующие химические соединения с полупроводниками; для межсоединений — высокопроводящие Au, Ag, реже Pd; для резисторов — (Pd-W) и сплавы с химически активными, способными к окислению при невысоких температурах добавками; для конденсаторов и затворов МДП-структур (металл—диэлектрик—полупроводник)— высокопроводящие, не взаимодействующие с диэлектриками материалы Au, Ag, Pd.

Благородные металлы находят применение при создании активных высокочастотных элементов ИС, таких как диоды Шоттки и транзисто-

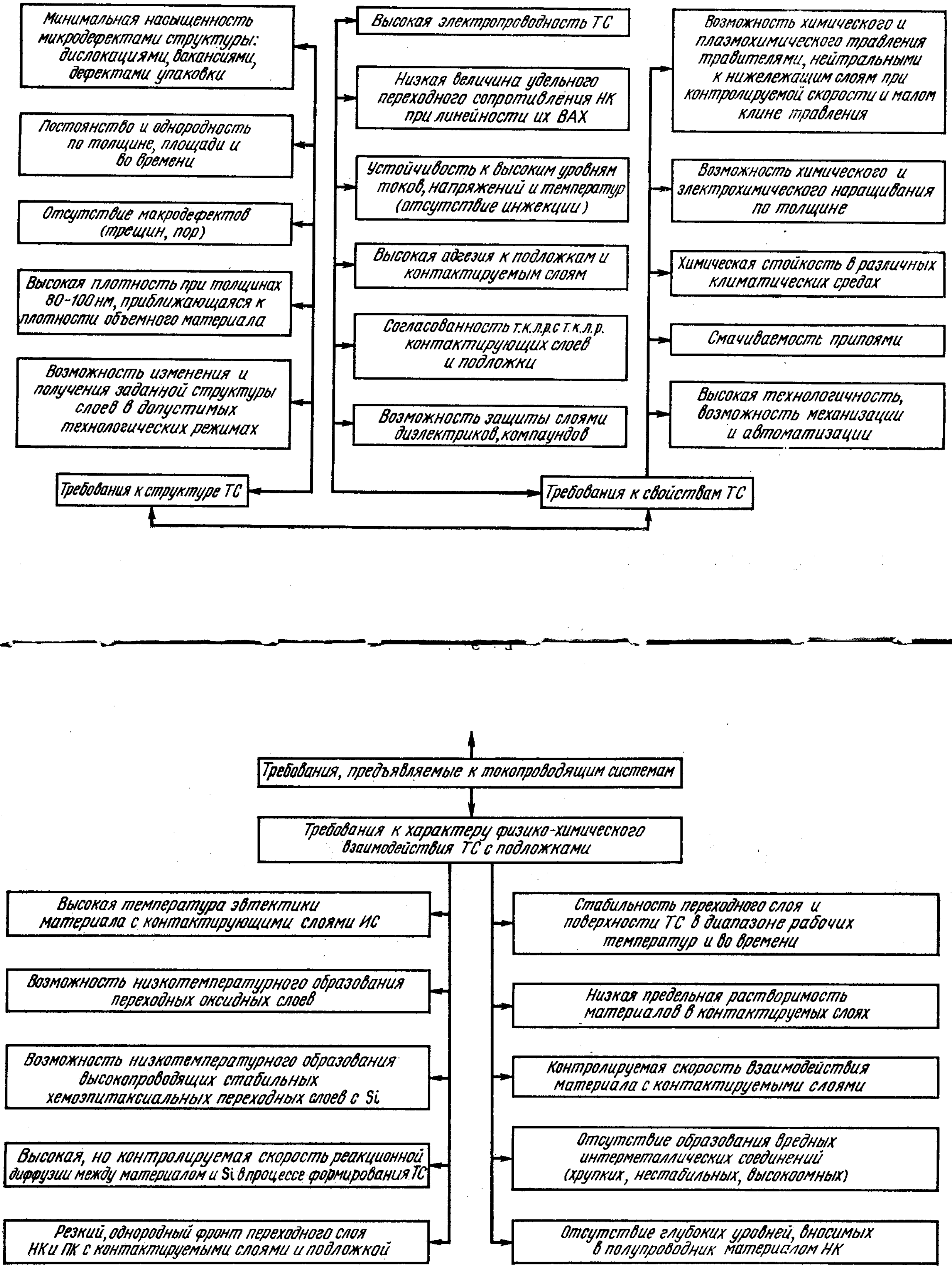



Рис. 6.15. Требования, предъявляемые к тонкопленочным токопроводящим системам и процессам металлизации

ры, при формировании которых в полупроводники вводят, например, атомы Au с большим радиусом захвата носителей заряда.

*Требования, предъявляемые к тонкопленочным токопроводящим системам и процессам металлизации*

Необходимый комплекс свойств, которому должны удовлетворять материалы токопроводящих систем, в общем виде приведен на рис. 6.15.

*Особенности благородных металлов, определяющие их применение в микроэлектронике.*

*Физико-химические основы выбора металлов*

Особое место в производстве ИМЭ занимают благородные металлы и их сплавы. Это определяется их свойствами: высокой коррозионной стойкостью в различных условиях изготовления и эксплуатации ИС, высокой прочностью при одновременной пластичности, хорошей технологичностью при получении элементов в виде микронных слоев, аномально высокой скоростью диффузии в полупроводники. Теплопроводность, электропроводность и работа выхода благородных металлов и сплавов имеют широкий диапазон значений, определяемый энергетическим состоянием электронов в кристаллической решетке и оцениваемый такими физическими параметрами, как ионизационный потенциал, температура плавления, температура рекристаллизации, т. к. л. р., модуль упругости, временное сопротивление, энергия активации диффузии и самодиффузии, теплота сублимации и др. Переходные благородные металлы имеют более высокое электрическое сопротивление по сравнению, например, с Au и Ag. Величину сопротивления благородных металлов возможно изменять путем введения легирующих добавок, что в свою очередь дает возможность управлять их физическими и химическими свойствами [786, 787].

Изменение температуры при изготовлении и эксплуатации элементов ИМЭ (1073—213 К) вызывает изменение термического коэффициента линейного расширения в широких пределах для ряда металлов. Особые трудности при выборе материалов токопроводящих систем с физической точки зрения связаны с получением материалов с заданным соотношением работ выхода полупроводника различной степени легирования и металла. Исходя из этого, такие металлы, как Al, Au, Ag, Cu и др., должны образовывать НК с $n$-полупроводниками, а металлы Pd, Pt, Ni и др.—с $p$-полупроводниками.

Однако экспериментальные результаты для большинства полупроводников как $n$-, так и $p$-типа не подтверждают эту простую модель, в которой не учитывается ряд факторов, проявляющихся в реальных структурах [790]. Кроме того, высота барьера от эксперимента к эксперименту изменяется. Таким образом, при выборе металлов необходимо, кроме работ выхода полупроводника и металла, учитывать состояние поверхности (зеркальность) и свойства материалов в различных средах (газы, кислоты, щелочи, твердые тела при высоких температурах) как в процессе формирования соединений, так и в процессе эксплуатации ИМЭ (колебания температур в диапазоне 213—432 К, взаимодействие с остатками кислот, щелочей, морской туман, высокие уровни электрической энергии и др.). Кроме того, такие благородные металлы, как Pt, Pd, Ir, Rh, Ru, Os, в результате физико-химического взаимодействия с широко распространенными в микроэлектронике полупроводниками Ge и Si образуют стабильные в рабочем диапазоне температур химические соединения — германиды и силициды, обладающие в основном металлическим типом проводимости [785, 790]. Силициды и германиды также выполняют функции буферных слоев, препятствующих диффузии из вышележащих слоев и выводов, например, таких металлов, как Au, Al. Применение Au и Ag обусловлено их высокой коррозионной стойкостью, теплопроводностью, низким контактным со-



*ТАБЛИЦА 6.31*

ОСНОВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ФОРМИРОВАНИЯ И СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ СИЛИЦИДОВ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (В ВИДЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК МЕТАЛЛОВ НА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ Si-ПОДЛОЖКЕ)

| Силицид | Температура формирования, К | Энергия активации роста, эВ | Механизм роста силицидов | Структура | Температура плавления, К | Прочие свойства | Литература |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Pd_4Si$ | 770 | — | Диффузионный | — | — | — | [816] |
| $Pd_2Si$ | 373—973 | 1,3—1,5 | | Гекс. $Fe_2P$ | 1603 | Обладает свойствами металлов; $n_e=4\cdot10^{21}$ см$^{-3}$; $\mu=50$ см$^2$ В$^{-1}$с$^{-1}$; $\rho=3,7\cdot10^{-3}$ Ом·см | [748] |
| PdSi | >573 | 1,5 | Диффузионный | Ортором. MnP | 1373 | $\varphi_в=0,73\div0,76$ эВ; $\rho=3,1\cdot10^{-5}$ Ом·см; $\varphi_в=0,69$ эВ | [748] [812] [813] |
| $Pt_2Si_3$ | — | — | — | Метастабильная фаза | — | Может быть получена имплантацией | [816] |
| $Pt_2Si$ | 473—773 | 1,1—1,6 | Диффузионный | Тетрагон. $CuAl_2$ | 1373 | $\varphi_в=0,75\div0,83$ эВ; | [748] |
| PtSi | >973 | 1,6 | Диффузионный | Ортором. MnP | 1502 | $\varphi_в=0,75\div0,81$ эВ; $\varphi_в=0,75\div0,85$ эВ | [808] [811] [810] |
| $Rh_3Si_2$ | 1170—1200 | 1,73—2,0 | — | — | — | Фаза стабильна до $T<$ $<1300$ К | |
| RhSi | 650 | — | — | — | — | $\varphi_в=0,69$ эВ | [816] |
| $IrSi_{1,75}$ | 770—1220 | 2,1 | — | — | — | — | [816] |
| IrSi | 570—770 | 1,9 | — | Нарастает неориентированно на подложке Si(100), (111) | — | — | [814] |
| $IrSi_3$ | 1270 | 3 | — | — | — | — | [816] |

противлением, низким модулем нормальной упругости, хорошей смачиваемостью припоями, хорошей способностью к диффузионной сварке, возможностью химического и электрохимического доращивания по толщине и рядом других свойств [748]. Свойства силицидов большинства благородных металлов, используемых в ИМЭ, приведены в табл. 6.31.

В связи с дефицитностью благородных металлов в последнее время наметились тенденции сокращения объемов их использования в производстве ИМЭ за счет уменьшения толщины пленок, селективной металлизации, частичной или полной замены сплавами с меньшим содержанием благородных металлов или неблагородными металлами [804].

*Токопроводящие системы на основе благородных металлов*

Токопроводящие системы в зависимости от функционального назначения ИМЭ изготавливают однослойными, многослойными и многоуровневыми. Каждый слой такой системы выполняет одну или несколько функций. Как правило, нижний слой обеспечивает высокую адгезию к участкам диэлектрика и полупроводника и образует контакт металл—полупроводник с заданными свойствами. В зависимости от природы металла и полупроводника возможно образование широкой гаммы контактных слоев (рис. 6.16).

Другие слои выполняют функции барьеров между легкодиффундирующими материалами и обеспечивают высокую электропроводность, коррозионную стойкость и др. Разновидности токопроводящих систем с использованием благородных металлов и условия их формирования приведены в табл. 6.32.

Продуктами физико-химического взаимодействия контактирующих материалов являются переходные слои, отличающиеся по составу и свойствам как от подложки, так и от исходной пленки. Структура, протяженность и концентрация примесей переходных слоев и характер их срастания с подложкой и исходной пленкой определяют свойства контактов, а следовательно, и ИМЭ. В современных полупроводниковых приборах и ИС, преобразующих значительные уровни электрической энергии, работающих на высоких частотах и имеющих тонкопленочные элементы микронных и субмкронных размеров и повышенную надежность, вместо металлов Al, Ag, Au, не образующих с Si химических соединений, все чаще используют силицидообразующие материалы Pd, W, Mo, Ti, V, Pt, Zr, Ta, Nb и сплавы на их основе [783, 788, 789].

*Защитные покрытия, выводы и вспомогательные элементы интегральных схем на основе благородных металлов*

Для механического закрепления кристаллов интегральных схем (ИС) в корпусах и их коммутации с внешними цепями, необходимыми элементами являются выводы, припои, прокладки, пленочные покрытия. Их изготавливают из чистых благородных металлов, сплавов на их основе в виде тонких или толстых пленок.

Наибольшему числу требований для этой группы элементов отвечают Au, Ag, Pd (табл. 6.33).

Au применяется для защиты от коррозии корпусов ИС и полупроводниковых приборов; создания неразъемных и разъемных электрических контактов; обеспечения теплоотвода; подсоединения выводов пайкой, термокомпрессией или ультразвуковой сваркой; придания ИМЭ декоративного вида. Покрытия из Au обладают высокой стойкостью в агрессивных средах, не тускнеют и сохраняют блеск, имеют низкую т. э. д. с., твердость (780—980 МПа) и износостойкость. Однако при толщинах ~6—8 мкм плохо защищают основу корпуса от коррозии из-за пористости. Недостаточна надежность контактов Au—Al вследствие образования интерметаллических соединений (алюминидов) и растворения Au в оловянно-свинцовых припоях.



*ТАБЛИЦА 6.32*

ТОКОПРОВОДЯЩИЕ СИСТЕМЫ К ПОЛУПРОВОДНИКАМ НА ОСНОВЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Условные обозначения. ПС — проводящий слой; АС — антикоррозионный слой; НК — невыпрямляющие контакты; ВК — выпрямляющие контакты; ЛП — легирующая примесь; БШ — барьер Шоттки; БВ — балочные выводы; ОВ — объемные выводы; АДС — адгезионный слой; ТС — токопроводящий слой; ТИ — термическое испарение; ЭЛИ — электронно-лучевое испарение; ИР — ионное распыление; О — отжиг; ЭО — электрохимическое осаждение; ХО — химическое осаждение; ИПР — ионно-плазменное распыление; БС — барьерный слой; ВАХ — вольтамперная характеристика; $V_н$ — скорость нанесения; $T_п$ — температура подложки; $E_c$, $E_v$ — энергия зоны проводимости и валентной зоны соответственно; μ — подвижность носителей тока; $N_e$, $N_p$ — концентрация электронов и дырок соответственно; $N_D$, $N_A$ — концентрация доноров и акцепторов соответственно.

| Токопроводящая система | Область применения | Технология получения | Свойства пленок и систем | Литература |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Pt | ПС, АС | ТИ: 2373 К, из W нагревателей. ЭЛИ из $ThO_2$ и $ZrO_2$ тиглей. ИР из мишеней, ЭО. Осаждение из газовой фазы. ТИ: $v_н \approx 10^{-8} \div 10^{-9}$ м/с. $T_п = 498 \div 673$ К, $p = 10^{-3}$ Па, отжиг в $H_2$, вакууме | $\varphi_в = 0,85 \div 0,87$ эВ для Pt—n Si. $\varphi_в = 0,25$ эВ для Pt—p Si. $\rho_к = (0,20 \div 0,22)$ мкОм·см² для n Si ($N_D = 3 \cdot 10^{20}$—$1,7 \cdot 10^{21}$ см⁻³). $\rho_к = (0,35 \div 0,45)$ мкОм·см² для p Si($N_а$) $= 2 \times 10^{20} \div 1,05 \cdot 10^{21}$ см⁻³. $\rho_{Pt} = 13$ мкОм·см | [743, 744, 780, 784, 786, 790] |
| $Pt_2Si$ | НК | ТИ: $d_{Pt} \approx 0,3 \div 0,05$ мкм; О при $T = 523 \div 723$ К | $\varphi_в = 0,75 \div 0,85$ эВ для $Pt_2Si$ — p(n)Si. $E_{Pt_2Si} = 1,5 \div 0,1$ эВ | [747] |
| PtSi | НК | ТИ: $d_{Pt} \approx 50$ нм; О при $T = 623 \div 1073$ К, $\tau = 3 \cdot 10^2$ — $5,4 \cdot 10^3$ с | $\varphi_в = 0,84 \pm 0,01$ эВ для PtSi—n Si. $E_{PtSi} = 1,5 \div 0,1$ эВ | [744] |
| Pt | ЛП в Si | Диффузионное насыщение при 1073—1523 К | Pt создает в Si три акцепторных уровня: $E_c - (0,21 \pm 0,02)$ эВ, $E_v + (0,38 \pm 0,03)$ эВ, $E_v + (0,22 \pm 0,02)$ эВ и один донорный $E_v + (0,27 \pm 0,03)$ эВ. $\mu_e \approx 950 (T/300)^{-2}$; $\mu_n \approx 300 (T/300)^{-2,4}$ | [750] |

*Продолжение табл. 6.32*

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|
| PtSi | ВК с БШ | ХО: *n* Si обрабатывается в растворе HF + HCl + $PtCl_4$; PtSi образуется при $T \geqslant T_{ком}$ | $\varphi_в = 0{,}85 \pm 0{,}03$ эВ | [792] |
| Pt—Mo | НК | ЭО: Pt отжиг полученного силицида Pt, ЭЛИ Mo, $p = 1{,}3 \times 10^{-5}$ Па, $v_п = 1 \cdot 10^{-9}$ м/с, $T_п = 873$ К | Высокостабильная система | [753] |
| PtSi—Ti(Ta)—Pt—Au | НК, ПС, БВ | ТИ: $Pt_1$, Ti(Ta), $Pt_2$, $d_{Pt_1} = 10$ нм, $d_{Pt_2} = 500$ нм. ЭО: Au, $d_{Au} = 12$ мкм. 0 при $T = 673 \div 1073$ К | PtSi—Si — надежный НК; Ti—АДС к $SiO_2$; Au—АС; Pt—БС между Au и Ti(Ta) | [749] |
| PtSi—Mo(W)—Au(Al, Ag) | НК, ПС | ЭЛИ: Pt, Mo(W), Au(Al). ЭО: Au, Ag,0 при $T = 623 \div 873$ К | PtSi—Si — надежный НК. Mo(W) — АДС к $SiO_2$. При нагреве ТС > 1073 К происходит образование $WSi_2$, возникают повышенные механические напряжения | [746] |
| PtSi—Mo(Au—5Pt)—Au | НК | ИР: Pt, $d_{Pt} = 25 \div 50$ нм, $T_п = 523$ К, 0 при 973 К. ИР: Mo, $d_{Mo} = 25$ нм, Au—Pt. ТИ: Au, $d_{Au} = 650$ нм | PtSi—Si — надежный низкоомный НК. Mo—АДС к $SiO_2$. Au—5Pt—АДС к PtSi. Au—ПС, АС | [745] |
| Ti(Zr, V, Nb, Ta, Hf, Mo, W, Th, Ni)—Pt<br>Ti—Pt—Au | НК,ПС<br>ПС, БВ, ОВ | ТИ: Ti, Zr, V, Nb, Th, Mo, W, Ni и т. д. ТИ или ЭО Pt. О при Т = 573 ÷ 1073 К<br>ТИ: Ti, Pt, Au или ТИ: Ti, Pt и ЭО Au, $d_{Ti} = 100$ нм, $d_{Pt} \approx 150$ нм, $d_{Au} = 100 \div 1200$ нм | Слой Ti, Ta, Nb, W, Mo, Hf, V, Th или Ni образует низкоомный НК, высокая адгезия к Si, $SiO_2$, Pt — ПС, АС,<br>Ti—АДС к Si и $SiO_2$, НК. Pt—БС между Au и Ti. Au—ПС | [792]<br>[793] |
| Ni(Pt, Ti, Mo)—Au | ОВ | ТИ: Ni, Pt, Mo, Au, $d_{Ni\,(Pt,\,Mo,\,Au)} = 100 \div 200$ нм. ЭО: Au, $d_{Au} = 4200$ нм | Ni(Pt, Ti, Mo) — АДС к $SiO_2$ и Si, с низким $\rho_к$. Au—ПС, АС | [792, 795] |
| Ni—Pt—Ti—W—Al | НК | ИР: Ni, $v_н = 3{,}3 \cdot 10^{-10}$ м/с; Pt, $v_н = 5 \cdot 10^{-10}$ м/с, $d_{Ni-Pt} = (1-5) 10^{-8}$ м. О в среде $N_2$ при $T = 748$ К, $\tau = 1{,}2 \cdot 10^3$ с | Ni, Pt—НК к Si; Ti — АДС к $SiO_2$; W—БС между Ti и Al; Al—ПС | [752] |
| Pd | НК, ПС, АС | ТИ: резистивное испарение из *w*-проволочных испарителей, фольги, покрытой $Al_2O_3$, $TiB_2$ или $(TiCr)B_2$, $v_н = 1 \div 10$ нм. $p = 1 \div 10^{-2}$ Па. ИР: Pd, $p \approx 1 - 1 \cdot 10^{-2}$ Па. $V_н = 0{,}1...2$ нм/с. ЭЛИ: $p \approx 5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-5}$ Па. $V_н = 1 \div 10$ нм/с. ХО и ЭО | Pd—ПТ. $\rho_к$ растет от $14{,}6 \cdot 10^{-4}$ до $146 \times 10^{-4}$ Ом·см². $\rho_{Si}$ — от $4 \cdot 10^{-4}$ до 1,98 Ом·см. Pd имеет низкую адгезию к $SiO_2$ и склонность к растворению $H_2$ | [743, 377*1,2 780, 783 790] |
| Pd | ЛП в Si | Диффузионное насыщение при 1373 ÷ 1593 К | Введение Pd в *n* Si уменьшает $N_e$, а в *p* Si увеличивает $N_p$. Pd вносит два акцепторных уровня: $\Delta E_1 = \Delta E_c - 0{,}18 \pm 0{,}02$ эВ и $\Delta E_2 = E_v + 0{,}34 \pm 0{,}01$ эВ. После термообработки при 373 ÷ 1473 К одновременно с уровнем $E_v = 0{,}34$ появляется уровень $E_v = 0{,}17 \pm 0{,}01$ эВ акцепторного характера. | [758] |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|
| | | | Максимальная растворимость Pd в Si составляет $2{,}9\cdot10^{16}$ атомов/см³ при 1473 К. $D_{Pd}$ в Si составляет $10^{-7}\div10^{-4}$ см²с⁻¹ | |
| $Pd_2Si$ — Al(Au, Pt, Pd, Ni, Ag, Cu) | НК, ПС, ВК с БШ | ТИ: Pd, $d_{Pd}$=50 нм. О при T=473÷973 К. ТИ: Al(Au, Pt, Pd, Ni, Ag, Cu). ЭО или ХО: Au, Pt, Pd, Cu, Ni, Ag. ИР: $Pd_2Si$ | PdSi—НК с $n(p)$Si при $\rho_{Si}\leqslant0{,}02$ Ом·см, $Pd_2Si$ ограничивает миграцию Si $E_{Pd_2Si}=1{,}5\div0{,}1$ эВ. $Pd_2Si$ устойчив до 1073 К, $\rho_{Pd_2Si}\approx40\cdot10^6$ Ом·см. $Pd_2Si$ на плоскости (111) $p$ Si: $\rho_к=3{,}29\times10^2\times\rho_{Si}$ (0,87±0,13) мкОм·см² ($\rho_{Si}=0{,}0001\div0{,}018$ Ом·см). $Pd_2Si$ на плоскости (111) $n$Si: $\rho_к=7{,}75\cdot10^3\times\rho_{Si}$ (1,37±±0,29) мкОм·см² ($\rho_{Si}=0{,}001\div0{,}014$ Ом×см). $\varphi_в=0{,}74$ эВ в системе $Pd_2Si$ | [754, 755, 781, 782, 787, 788] |
| (Pd—V)—Al(Pd) | ПС | ГИ: сплав Pd—V из W тиглей с покрытием из $(TiCr)B_2$. ЭЛИ, ИПР мишеней. ТИ: Al(Pd) | V—АДС к $SiO_2$, (Pd—V)—$n$Si—НК с $\rho_к=(4—3)\cdot10^{-6}$ Ом·см² при $N_D\geqslant(1{,}0\div2{,}5)\times10^{20}$ см⁻³, (Pd—V)—$p$Si—НК с $\rho_к=(3{,}5\div4{,}7)\cdot10^{-4}$ Ом·см² при $N_A\geqslant0{,}5\times10^{18}$ см⁻³ | [377, 794] |
| (Pd—In) | НК | ИР: сплава Pd—In в среде Ar, $p=(1{,}5\div2)\cdot10^{-2}$ Па, $v_н$=3 нм/с, $T_п\leqslant263$ К | (Pd—In) — высокая износостойкость (в 14 раз выше, чем у Al), АДС, хорошая смачиваемость припоями, малое $\rho_к$ | [377] |
| Cr(Ti)—Pd—Ag—Au | ПС | ТИ: Cr, $d_{Cr}=(3\div5)\cdot10^{-8}$ м, $T_п=373\div473$ К, Pd, $d_{Pd}=(0{,}5\div1)\cdot10^{-6}$ м. ЭО: Ag, Au. О при $T$=623 К. $\tau=1{,}8\cdot10^3$ с | Соединение Cr с Pd—Si—НК, Cr—Pd—АДС к $SiO_2$ и Si. Ag, Au—ПС, АС | *1 |
| Sn—$Pd_1$—Ni—$Pd_2$(Ag, Rh) | ПС | ЭО: Sn на поверхность Si—$SiO_2$, $Pd_1$; удаление Sn и Pd с $SiO_2$. ЭО: Ni на структуру (Sn—Pd), О при $T$=1023 К, $\tau$=240 с в сухом $N_2$. ЭО: $Pd_2$, Ag, Rh | Sn($Pd_1$)Si—НК, Pd активирует поверхность, ПС, АС | *2 |
| $Pd_2Si$—Ti—W—Al | ПС | ТИ: Pd, Ti, W, Al, О при $T$=573÷673 К | $Pd_2Si$—Si—НК, Ti и W—БС между $Pd_2Si$ и Al, препятствует образованию интерметаллидов типа $PdAl_3$. ТС стабилен до 873 К | [757] |
| PdSi | НК | ЭЛИ: Pd на (100) $p$Si ($\rho_{Si}$=10 Ом·см). О при $T$=523 К, $\tau=1{,}8\cdot10^3$ с для образования $Pd_2Si$. Имплантация ионов $Xe^+$ от $4\cdot10^{14}$ до $3\cdot10^{15}$ см⁻² | Образование PdSi начиналось при облучении ионами $Xe^+$ на границе $Pd_2Si$—Si. Отжиг при 570÷670 К приводит к росту слоя PdSi. $\rho_{PbSi}\approx18$ мкОм·см | [759] |
| (Cr—Pd) | ПС | ТИ: Cr и Pd, $d_{(Cr-Pd)}=0{,}15\div2{,}0$ мкм | Cr—АДС к $SiO_2$, $R_{(Cr-Pd)}$ =0,2 Ом/квадрат. Доращиванием Au или Ag получают ПС с $R=0{,}09\div0{,}12$ Ом/квадрат | *1 |
| Cr—V—Al—Pd—Ni—Au | ПС | ТИ: Cr, V, Al, Pd, Ni, Au | Cr и V—АДС к Si и $SiO_2$, Al стабилизирует легкоокисляющиеся нижележащие слои и облегчает фотолитографию. Au—ПС, Ni разделяет Au и Al, Pd разделяет Ni и Al для исключения образования интерметаллидов | [759, 781] |
| Ti(Cr)—Pd—Au | ПС | ТИ: Ti(Cr), Pd, Au, $T$=673 К, $\tau=1{,}8\cdot10^3$ с | Ti(Cr)—АДС к Si и $SiO_2$, Pd—НК и БС между Ti и Au, Au—ПС, АС | *1 |
| (Pd—W) | НК | ИР; сплав Pd—W, О при $T$=573 К, $\tau=5{,}4\cdot10^3$ с | (Pd—W)—Si—НК с линейными ВАХ. Слои силицидов Pd и W—БС | [778] |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|
| Os | ВК с БШ | ЭЛИ: Os, $v_н$=2 нм/с, $p$=1·10$^{-4}$ Па·$d_{Os}$=200 нм. $T$=473 К | Пленки Os на $n$Si с ориентацией (111) и (100), $\rho_{Si}$=0,1÷20 Ом·см имеют $\varphi_в$=0,790÷0,841 эВ. $\varphi_в$ не зависит от кристаллографической ориентации Si и незначительно увеличивается с увеличением удельного сопротивления Si. Os — низкая адгезия к $SiO_2$ | [792] |
| Силицид Os | ВК с БШ | ХО: Os на Si осаждается в HF с добавлением HCl и $OsCl_4$. Силицид Os образуется при $T \geqslant T_{комн}$ | Фазовый состав пленки силицида Os не определен | |
| Ru | ВК с БШ | ЭЛИ: Ru, $v_н$=2 нм/с, $p \leqslant 1 \times 10^{-4}$ Па, $d_{Ru}$=25 нм | Пленки Ru на $n$Si с ориентацией (111) и (100) с $\rho$=0,1÷20 Ом·см ($N_D$=9·10$^{16}$÷2,3·10$^{14}$ см$^{-3}$) имеют $\varphi_в$=0,813÷0,866 эВ на $n$Si с ориентацией (111) и $\varphi_в$=796÷0,867 эВ на $n$Si с ориентацией (100). Пленки Ru имеют низкую адгезию к $SiO_2$, трудно травятся | [760] |
| Ru | ЛП в Si | Диффузионное насыщение при 1273÷1553 К | Примесь Ru в Si образует акцепторный уровень $E_c$=0,24±0,01 эВ и донорный уровень $E_c$=0,45±0,02 эВ | |
| Rh | ПС, АС, ВК с БШ | ТИ: $T \approx$ 2303 К, из W спирали, тигли $ThO_2$, $ZdO_2$, сублимация Rh ленты. $v_н$=0,1÷5,0 нм/с. ЭЛИ: 0,1÷10 нм/с, $p$=10$^{-4}$÷10$^{-2}$ Па | Rh—$n$Si с ориентациями (111), (100) и $\rho_{Si}$ ≈2÷50 Ом·см имеют $\varphi_в$≈780÷0,847 эВ; $\rho_{Rh}$=4,9 мкОм·см. Пленки Rh трудно травятся, низкая адгезия Rh к $SiO_2$ | [743, 761, 762] |
| Rh | ЛП в Si | Диффузионное насыщение при 1273÷1523 К | Донорный уровень Rh лежит на 0,3±±0,03 эВ, а акцепторный — на 0,55±±0,03 эВ ниже дна зоны проводимости. $D_{Rh}$ в Si при 1273÷1523 К составляет 10$^{-4}$÷10$^{-6}$ см$^2$·с$^{-1}$ | [763] |
| RhSi | ВК с БШ | ТИ: Rh, $d_{Rh}$=225 нм. О при $T$=273 К, $\tau$=1,2·10$^3$ с | Rh—$n$Si с ориентацией (111) имеет $\varphi_в$=0,70±0,01 эВ | [762] |
| RhSi | ВК с БШ | ЭЛИ: Rh, $d_{Rh}$=300 нм. О при $T$=550÷783 К | Rh—$n$Si имеет $\varphi_в$=0,78±0,03 эВ, а $Rh_3Si_4$—$n$Si—$\varphi_в$=0,74±0,02 эВ (для $\rho_{Si}$=50 Ом×см). Постоянная скорости роста ($r$) RhSi $r_{RhSi}=r_0 \exp(-E/kT) E_{RhSi}$=1,87±0,14 эВ | [761] |
| $Rh_3Si_4$ | ВК с БШ | ЭЛИ: Rh, $d_{Rh}$=300 нм, О при $T$=1178÷1191 К | $Rh_3Si_4$ устойчив до 1309 К | [761] |
| Ti(Zr, Nb, Ta, V)—Rh(Ag, Au, Pt, Ni, PCu) | ПС | ИР: Ti(Zr, Nb, Ta, V). ИР или ТИ: Rh(Ag, Au, Pt, Ni, Cu). О при $T$=873 К | Ti, Zr, Nb, Ta, V—АДС к $SiO_2$ с низким $\rho_к$ | [792] |
| Ir | ПС | ЭЛИ: Ir $v_н$=2 нм/с, $p$=1×10$^5$—1·10$^{-6}$ Па | Ir—АС, устойчив к окислению при повышенных $T$. Невысокая адгезия Ir к $SiO_2$, трудно приваривать Au выводы | [764] |
| IrSi | ВК с БШ | ЭЛИ: Ir, $v_н$=2 нм/с, $p$=1×10$^{-6}$ Па, $d_{Ir}$=200 нм. О при $T$=573 К, $\tau$=2,1·10$^4$ с | IrSi—Si—$\varphi_в$=0,93±0,03 эВ. Теплота образования IrSi~69 кДж/моль. Фактор неидеальности ВАХ $n$=1,02÷1,03 | [764] |
| $Ir_2Si_3$ | ВК с БШ | ЭЛИ: Ir, $v_н$=2 нм/с, $p$=1·10$^{-6}$ Па, $d_{Ir}$=200 нм, $T$=773 К, $\tau$=2,1·10$^4$с | $Ir_2Si_3$—Si — $\varphi_в$≈0,85 эВ. Фактор неидеальности ВАХ $n$=1,03÷1,21 на $n$Si с ориентацией (111) и (100) и $\rho_{Si}$=10 Ом·см | [765] |
| $IrSi_3$ | ВК с БШ | ЭЛИ: Ir, $v_н$=2 нм/с, $p$=1×10$^{-6}$ Па, $d_{Ir}$=200 нм. О при $T$=1253 К, $\tau$=2,1·10$^4$ с | $IrSi_3$—Si ($\rho_{Si}$=10 Ом·см) — $\varphi_в$=0,91÷0,94 эВ, параметры решетки $IrSi_3$: $a$=0,426, $c$=0,643 нм, $c/a$=1,51, структура гексагональная | [765] |
| Ag | ПС, АС | ТИ: $T_{исп}$=1903 К, испарители из W, Mo, C. ИР, ЭО: $v_н$=1,5÷15 нм/с, $T$=373÷673 К | Ag—ПС, низкая адгезия к Si и $SiO_2$. В Ag—Si не образуются химические соединения. $D \approx$5,0·10$^{-7}$—5,0·10$^{-6}$ см$^2$с$^{-1}$ при 1273÷1553 К | [743, 792*3] |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|
| Ti(Zr, Nb, Ta, Mo, Th, W, V)—Ag | ПС | ЭЛИ или ИР: Ti(Zr, Nb, Ta, Mo, Th, W, V), $d_{Mt}=25$ нм. ТИ и ЭО: Ag, $d_{Ag}\approx 1$ мкм. О при $T>473$ К, но ниже $T_{эвт}$ | Ti(Zr, Mo, Nb, Ta, Th, W, V) реагирует с $SiO_2$ с образованием оксида или силицида металла. Ag—ПС обеспечивает сборочные процессы | [792] |
| Al—Cr—Ag—Cr — стекло—Cr—Ni | НК | ТИ: Al, Ag, Cr, $T_п=423$ К, $d_{Al}=20$ нм, $d_{Ag}=300$ нм, $d_{Cr}=150$ нм. ВН: стекло «Пирекс», Cr, Ni | Al—АДС к Si и $SiO_2$; БС между Si и Cr. Ag—ПС образует высокотемпературную эвтетику Ag—Si ($T_{эвт}=1103$ К) | *4 |
| (0,1—0,5) % Ag—(0,1—0,4) % SiMo | ВК с БШ | Вплавление таблетки сплава Ag—Si—Mo в Si | Сплав имеет ТКЛР=$9{,}6\cdot 10^{-6}\div 1{,}04\times 10^{-5}$ см/град, хорошо паяется | *5 |
| In—Ag<br>Sn—Ag | НК к *n* GaAs *p*(*n*) GaSb | ХО: Ag, Sn, In. О при $T\approx 673\div 873$ К | $\rho_к=6{,}56\cdot 10^{-3}$ Ом·см$^{-2}$ на GaAs, $\rho_{GaAs}=1{,}85$ Ом·см | [768] |
| (Au—Sb)—Ag—Au | НК к Si | ТИ: (Au—Sb), Ag, Au, О при $T=923$ К, $\tau=30$ с | ТС обеспечивает неинжектирующий НК к *n*Si, $\rho\approx 1\div 3$ Ом·см | [766] |
| V—Ag | НК | ТИ: V и Ag, $p\simeq 1\cdot 10^{-3}$ Па, $T_п=573$ К | V—БС между Ag и Si | [792] |
| Fe—Ag(Au, Al, Ni, Pt) | НК, ПС | ТИ: Fe, Ag, $d_{Fe}=25$ нм, $d_{Ag}\approx\approx 250$ нм | Fe—АДС и НК к Si, Ag—ПС, АС | *3 |
| (Mo—5—50 % Ni)—Ag | НК, ПС | ИР: (Mo—5—50 % Ni). О при $T=823$ К, $\tau=300$ с. ТИ-$\tau$=300 с. ТИ, ЭО: Ag | Si—(Mo—5—50 % Ni)—НК за счет образования силицида Ni при вжигании. Ag—ПС | [793] |
| (NiCr) — (Ni—Cr—Ag)—Ag | НК | ТИ: (Ni—Cr), (Ni—Cr—Ag), Ag; $d_{Ni—Cr}=50\div 100$ нм, $d_{Ni—Cr—Ag}=50\div 100$ нм, $d_{Ag}=1{,}0\div 1{,}0$ мкм. О при $T=823$ К, $\tau=1{,}8\cdot 10^3$ с | Si—(Ni—Cr) обеспечивает НК, (Ni—Cr—Ag) увеличивает адгезию Ag, Ag—ПС и АС | *6 |
| Ti—Ag—Cr | ПС | ТИ: Ti, Ag, Cr | Ti и Cr—АДС, Ag—БС между Ti и Cr | [767] |
| Au | ПС, АС, ВК с БШ | ТИ; испарители из W, Mo, C. $v_н=0{,}1\div 5{,}0$ нм/с, $p=1\cdot 10^{-3}$ Па. ИР: $v_н=0{,}1\div 1{,}0$ нм/с, $p\approx 1\times 10^{-3}$ Па. ЭЛИ: $v_н=0{,}1\div 10$ нм/с, $p=10^{-3}\div 10^{-6}$ Па. ЭО, ХО, осаждение из газовой фазы, $T=573\div 723$ К | Au—ПС, АС, обеспечивает процессы сборки. $\rho_{Au}=2{,}44$ мкОм·см, ТКЛР = $14\times 10^{-6}$ град$^{-1}$. Au—Si: $\varphi^n_в=0{,}34$ эВ и $\varphi^n_в=0{,}81$ эВ. Пленки Au имеют низкую адгезию к Si и $SiO_2$, образуют интерметаллические соединения $Au_2Al$, AuAl, $Au_5Al_2$, $Au_4Al$ | [743, 759, 769, 774, 779] |
| Au | ЛП в Si | Диффузионное насыщение при 1173÷1473 К | Au—активная примесь в Si, вносит два локализованных энергетических уровня 0,35 и 0,54 эВ. $Д_1=3\cdot 10^{-7}$ см$^2$·с$^{-1}$ при $T=1175\div 1373$ К, $Д_2=1{,}94\cdot 10^{-7}$ exp$\times(-E_2/KT)$ см$^2$·с$^{-1}$, где $E_2=0{,}61$ эВ при $T=1173\div 1473$ К. Au в Si уменьшает время рассасывания заряда | [770] |
| Cr—Au | ПС | ТИ: Cr, Au; $d_{Cr}=45{,}0\div 80{,}0$ нм, $d_{Au}=25\div 230$ нм | Cr—АДС к Si и $SiO_2$, Au—ПС, АС. При термообработке ($T\approx 520$ К) происходит взаимная диффузия Cr и Au | [773] |
| Pt—Ta—Au | ПС | ИР: Pt, Ta, Au; $d_{Pt}=20{,}0\div 30{,}0$ нм, $d_{Ta}=100$ нм, $d_{Au}\approx\approx 1{,}0$ мкм | Ta—АДС к Si и $SiO_2$, Pt—БС между Au и Si, Au—ПС, АС. ТС стабилен до 773 К | [775] |
| $Au_1$—Al—$Au_2$ | НК | ТИ: $Au_1$, Al, $Au_2$; $d_{Au_1}=200\div 600$ нм, $T_п>633$ К, $d_{Al}=50\div 300$ нм, $T_п=573$ К, $d_{Au_2}=200\div 600$ нм | $Au_1$ образует НК при образовании эвтектики с Si, слой Al—АДС к $SiO_2$, $Au_2$—ПС и облегчает пайку припоями Au—Sn или Au—Sb | [793] |
| $Ta_1$(Mo)—Au—$Ta_2$(Mo) | ПС | ИР: $Ta_1$, Au, $Ta_2$; $d_{Ta}\geqslant 20$ нм, $d_{Au}=200\div 300$ нм | $Ta_1$—БС между Au и Si, ПС. $Ta_2$ препятствует электромиграции и коррозии. ТС выдерживает $j\approx 5\cdot 10^8$ А/см$^2$ | [793] |

*Продолжение табл. 6.32*

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|
| PtSi—Mo(Au—5Pt)—Au | НК | ТИ: Pt; $d_{Pt}=25\div50$ нм. О при $T=973$ К. ИПР: Mo, $d_{Mo}=$ $=250$ нм; ИПР: (Au—5Pt), $d_{(Au-Pt)}=50$ нм. ТИ: (Au—5Pt), Au; $d_{Au}=0{,}65$ мкм | PtSi—Si—НК, Mo—БС между Au и Si, (Au—5 % Pt) — АДС к Mo, АДС, ПС, АС обеспечивает подсоединение выводов | [792] |
| Ni(Mo, W, Zr, Ti, Ta) — Au | НК | ТИ: Ni(Mo, W, Zr, Ti, Ta), Au или ЭО: Au. О при $T=673\div$ $\div1073$ К | Ni(Mo, W, Zr, Ti, Ta)—АДС к Si и $SiO_2$, НК к Si за счет силицидов. Au—ПС, АС. | [772] |
| Mo—(Au—Cr) | ВК с БШ | ТИ: Mo, сплав Au—Cr(Cr—3—10 %); $d_{Mo}=300$ нм, $d_{(Au-Cr)}$ $=500$ нм | Mo—ВК, Cr—АС к Mo, Au—ПС, АС | [793] |
| (Mo—5—50 % Ni)—Au | НК | ИР: (Mo—5—50 % Ni). О при $T=923\div973$ К, $\tau=300$ с. ТИ, ЭО: Au | Слой силицида Ni обеспечивает НК, Au—ПС, АС, возможность подсоединения выводов | [793] |
| Ti—Pt—Au | ПС, БВ | ТИ: Ti, Pt, $d_{Ti}=d_{Pt}=50\div$ $\div100$ нм. ЭО: Au; $d_{Au}=10\div$ $\div15$ мкм | Ti — адгезия к Si и $SiO_2$ и низкое $\rho_к$, Pt—БС между Au и Ti, Au—БВ | [769] |
| **Ti—Pt—Au** | ОВ | ТИ: Ti и Pt; $d_{Ti}=100$ нм, $d_{Pt}=150$ нм. ЭО: Au; $d_{Au}=$ $=12\div13$ мкм | Ti — адгезия к Si и $SiO_2$, низкое $\rho_к$, Pt—БС между Au и Ti, Au — шариковый вывод | [795] |
| (Au—Sb) | НК | ВН сплава Au—Sb. О при $T>$ $>633$ К | Сплав Au—Sb обеспечивает НК с Si. Содержит 0,1—1 % (по массе) Sb | [771] |
| (Au—Ge—Ni) | НК с *n* GaAs | ВН: сплава Au—Ge—Ni, соотношение 88 : 12 : 5 % (по массе); $d=500$ нм, $T_п=523$ К, О при $T=723$ К, $\tau=300$ с | При выжигании образуется НК с *n*GaAs ($N_D>10^{14}$ см$^{-3}$), $\rho_к\approx10^{-4}$ Ом·см$^2$ | [777] |
| Au—Zn | НК с *p* InP | ЭО: Au и Zn. О при $T=748$ К, $\tau=15$ с | При вжигании Au—Zn образует НК с *p*InP с $\rho_к=0{,}1$ Ом·мм$^2$ | [771] |

*1 Пат. № 3290127 (США) 1966; *2 Пат. № 3415679 (США), 1968; *3 Пат. № 3365628 (США), 1968; *4 Пат. № 3290565 (США), 1966; *5 Пат. № 3319134 (США), 1967; *6 Пат. № 3702787 (США), 1972.

## ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ, ВЫВОДЫ И ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

условные обозначения те же, что в табл. 6.32

| Материал | Область применения | Технология формирования элемента | Свойства | Литература |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Пористый Mo, W, Cr, пропитанный Au, Ag, ПСр—72 | Компенсирующая прокладка между кристаллом и корпусом | Спекание порошков Mo, W, Cr при $T \sim 1673$ К. Заполнение пор прокладки припоем, включающим Au, Cu, Ag. Прокладки из Mo или W предварительно металлизируют Au | Прокладка имеет т. к. л. р., близкий к т. к. л. р. Si; $d=0{,}8 \div 1{,}2$ мм. Уменьшает напряжения в кристалле и повышает долговечность соединений. Пористость 10—30 %, модуль упругости ~98000 МПа | [795] |
| Перфорированный Mo, пропитанный Pb—Ag | То же | Перфорирование Mo прокладки. Заполнение отверстий припоем Pb—Ag | $d_{Mo}=0{,}05 \div 0{,}2$ мм; диаметр отверстий $0{,}2 \div 0{,}8$ мм. Увеличивает толщину паяного шва, повышает устойчивость к многократному циклическому изменению температур | [795] |
| Au—Ge, Au—Si | Посадка кристалла на корпус | Прокладка припоя помещается между кристаллом и корпусом. Нагрев до $673 \div 723$ К. Воздействие ультразвука частотой 59 кГц, $\tau=1{,}3 \pm 0{,}16$ с, $p=0{,}4$ МПа | Высокая надежность контакта. $\rho_к=(1{,}4 \div 1{,}5) \cdot 10^{-7}$—$(8{,}0 \div 8{,}3) \times 10^{-8}$ Ом·м². При легировании фосфором $\rho_к=5 \cdot 10^{-8}$ Ом·м². Легирование сурьмой ~0,1 % (по массе) дает $\rho_к=3 \cdot 10^{-8}$ Ом·м² | [796] |
| Pd—Ag—$SiO_2$ — органическое связующее | Толстопленочные резисторы, $d=20 \div 50$ мкм | Нанесение резистивной пасты на подложку. Вжигание. Лазерная подгонка | $R=33$ Ом $\div$ 1 МОм; $\Delta R=\pm 2 \div 5$ %; $p_{ном}=0{,}3 \div 0{,}5$ Вт на резистор; ТКС$=200 \cdot 10^{-6}$ град$^{-1}$ | [797] |
| Au | Выводы проволочные | ЭО наносят слой Au с $d=0{,}8 \div 1{,}6$ мкм. Термокомпрессия Au проволоки диаметром 30—60 мкм при $573 \div 773$ К или ультразвуковая сварка при частоте 50 кГц, $p=0{,}35$ МПа, $\tau=1$ с, $T=473 \div 673$ К | При испытании на отрыв усилие составляет $0{,}09 \div 0{,}11$ Н для Au—Au и 0,15—0,16 Н для Au—Al. Когезионная прочность Au—Au 0,30 Н | [796] |
| Au | ОВ | Цианистый щелочной электролит: 2—3 г/л Au; 10—50 г/л цианистого калия; 30—50 г/л углекислого калия. $D_к=0{,}13 \div 0{,}14$ А/дм²; $D_А=0{,}2$ А/дм²; $T=333 \div 443$ К | Получают эластичные матовые покрытия высокой чистоты. Электролит обладает высокой рассеивающей способностью, токсичен, используются растворимые аноды | [798] |
| Au | Корпуса ИМЭ | Цитратный электролит: 1—3 г/л дицианоаурата калия (в пересчете на металл); $90 \div 110$ г/л лимоннокислого калия; $90 \div 110$ г/л лимонной кислоты; pH$=3{,}4 \div 4{,}5$; $T=313 \div 323$ К; $D_к=1{,}0$ А/дм²; аноды платиновые | Плотные низкопористые покрытия на корпусах ИС. Электролит не содержит токсичных веществ | [799] |
| Au | Локальное золочение корпусов ИМЭ для посадки кристалла | Фосфатный электролит: 1—100 г/л дицианоаурата калия (в пересчете на металл); 5—500 г/л вторичного фосфата аммония; 5—500 г/л вторичного фосфата калия; pH$=5{,}2 \div 5{,}8$; $T=343 \div 348$ К | Низкая пористость, малое контактное сопротивление, невысокая твердость. Применяется для локального золочения | [799] |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|
| | ТС, корпуса ИМЭ | Железистосинеродистый электролит: 2,65 г/л хлорного золота; 15 г/л железистосинеродистого калия; 15 г/л углекислого натрия; $T=300\div307$ К, $D_к\sim0{,}1$ А/дм$^2$ | Мелкокристаллические покрытия, обладающие повышенной твердостью и отражающей способностью | [798] |
| Au | Корпуса ИС, ТС | Этилендиаминовый электролит: 3—5 г/л золота (в виде сульфитного комплекса); 30—90 мл/л этилендиамина (20 %-ный раствор); 10 г/л сернокислого аммония; 10 г/л сернокислого натрия; $D_к=0{,}8$ А/дм$^2$, $D_a=0{,}5$ А/дм$^2$, $T=313$ К. Скорость вращения катода 0,7 об/с | Блестящее покрытие, имеет хорошую адгезию с основой, твердость составляет 1170 МПа | [800] |
| Ag | Тонкопленочные ИС | Иммерсионное серебрение: 15—17 г/л серебра; 40—50 г/л железистосинеродистого калия; 45—55 г/л роданистого калия; 4—6 г/л тиосульфата натрия | Плотные коррозионностойкие покрытия | [801] |



Вр—Э—

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|
| Ag | Электрические разъемные контакты, отражающие рефлекторы | Цианистый электролит: 20—30 г/л азотнокислого серебра; 20—40 г/л цианистого калия; 20—30 г/л углекислого калия; $T=291\div303$ К; $D_к=0{,}3\div1{,}5$ А/дм$^2$ | Электролит очень токсичен. Низкое контактное сопротивление, хорошая равномерность покрытия | [802] |
| Ag | Корпуса ИМЭ, устройства СВЧ-диапазона | Железистосинеродистый электролит: 30—40 г/л хлористого серебра; 60—80 г/л железистосинеродистого калия; 30—35 г/л углекислого калия; 150 г/л роданистого калия; $D_к=0{,}5\div1{,}0$ А/дм$^2$ | Электролит не токсичен, обладает высокой рассеивающей способностью | [803] |
| Pd | Электрические контакты, ТС | 35—45 г/л тетрааминохлорида палладия; 18—25 г/л хлористого аммония; 0,1—0,15 г/л малеинового ангидрита; 5—10 г/л гидроокиси аммония (своб.); pH=8,5÷9,5; $T=291\div298$ К; $D_к=2\div3$ А/дм$^2$ | Беспористые полублестящие покрытия с твердостью 2150—2450 МПа | — |
| Pd | Корпуса ИМЭ | 30—40 г/л хлористого палладия; 20—40 г/л сернокислого аммония; 80—150 г/л карбамида; 0,3—0,8 г/л сахарина; 0,02—0,03 г/л α, α′-дипиридила | Коррозионностойкие блестящие покрытия с твердостью 3230—3330 МПа. Электролит отличается высокой стабильностью | — |

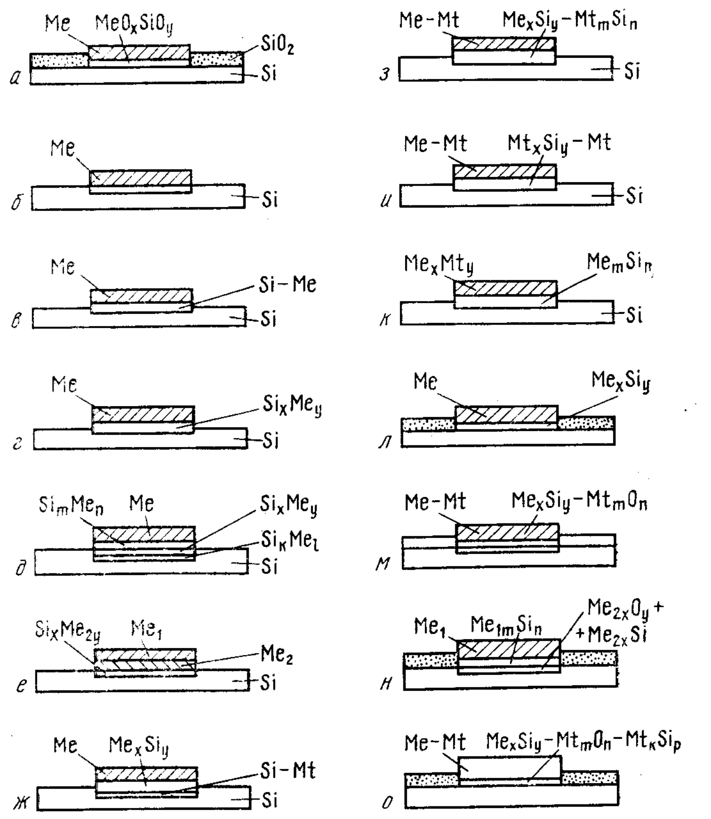



Рис. 6.16. Возможные варианты структур контактов *Me*—Si (*Me* и *Mt* — разнородные металлы):

*а* — между металлом (*Me*) и Si имеется прослойка диэлектрика; *б* — *Me* не взаимодействует с Si; *в* — *Me* образует твердый раствор с Si; *г* — *Me* образует силицид; *д* — *Me* образует силициды различных порядков; *е* — *Me* нижнего слоя образует силицид; *ж* — *Me* верхнего слоя образует силицид, а нижнего — твердый раствор; *з* — оба компонента сплава образуют силициды; *и* — один компонент сплава образует силицид; *к* — компоненты образуют между собой химическое соединение; *л* — *Me* образует силициды, взаимодействия с пленкой промежуточного диэлектрика; *м* — один компонент сплава образует оксид, а второй — силицид; *н* — нижний слой *Me* образует новый оксидный слой и силицид, а верхний — ПС силицидов; *о* — один *Me* сплава образует оксид и силицид из остаточного слоя оксида, а второй — силицид

Серебряные покрытия широко используют для повышения поверхностной электропроводности токонесущих деталей СВЧ-аппаратуры и уменьшения переходного сопротивления разъемных электрических контактов, изготовления рефлекторов. Они отличаются хорошей термо- и электропроводностью и химической устойчивостью, легко полируются и обладают высокой отражательной способностью.

Недостатком серебряных покрытий является потускнение в сероводородсодержащей среде.



В последние годы появился интерес к использованию палладия для формирования разъемных электрических контактов, корпусов ИС и СВЧ-приборов, создания невыпрямляющих контактов к полупроводникам. Палладиевые покрытия отличаются высокой химической устойчивостью, износостойкостью и твердостью (2200—3700 МПа), низким переходным сопротивлением за счет образования силицидов, хорошей смачиваемостью припоями, допускают термокомпрессионное подсоединение выводов из Au, Al, Pd.

## 6.9. Жаропрочные конструкционные материалы

*Требования, предъявляемые к жаропрочным материалам*

Металлы платиновой группы (Pt, Rh, Pd, Ir, Ru), их сплавы и композиционные материалы на их основе представляют особую категорию жаропрочных конструкционных материалов [9 с. 386—390, 396—397; 34; 38 с. 170—172, 202—215]. При нагреве выше 1000 °С эти материалы остаются прочными, пластичными, термо- и коррозионностойкими. Сочетание указанных свойств и высокие температуры плавления позволяют использовать платиновые металлы, их сплавы и композиции в тех случаях, когда другие металлические и неметаллические материалы не выдерживают условий высокотемпературной эксплуатации. Хорошие технологические свойства (обрабатываемость давлением, свариваемость) многих важных в практическом отношении платиновых металлов и сплавов дают возможность изготавливать из этих жаропрочных материалов изделия сложной формы. Выбор металла платиновой группы, состава сплава или композиции на основе платиновых металлов определяется конкретными условиями работы изготавливаемых изделий в интервале температур от 900 до 2200 °С. В табл. 6.34 представлены наиболее распространенные виды изделий, для изготовления которых необходимо использовать жаропрочные конструкционные материалы на базе металлов платиновой группы. Указанные в табл. 6.34 изделия являются металлоемкими штампосварными конструкциями и на их производство в народном хозяйстве используются значительные количества платиновых металлов. Жаропрочность и коррозионная стойкость ряда платиновых металлов и сплавов позволяют также успешно применять их в качестве электронагревателей в печах сопротивления, в виде электродов для термопар и в других ответственных изделиях.

*ТАБЛИЦА 6.34*

ОСНОВНЫЕ ВИДЫ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ЖАРОПРОЧНЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ

| Изделия и детали | Материалы | Интервал рабочих температур, °С |
|---|---|---|
| Аппараты для производства различных видов стеклянных волокон — стеклоплавильные сосуды и фильерные питатели; тигли для варки оптических и других стекол; тигли для выращивания монокристаллов из оксидов, мешалки, контейнеры, капсулы, экраны и т. д. | Pd и сплавы на его основе | 900—1500 |
| | Pt и материалы на ее основе | 1000—1800 |
| | Rh, Ir, Ru и материалы на их основе | 1800—2200 |

Pt, Rd, Ir и Rh в виде листовых полуфабрикатов, проволоки и изделий выпускаются промышленностью в соответствии с требованиями ГОСТ 13498—79, ГОСТ 13462—79, ГОСТ 13099—67, ГОСТ 13098—67. Рутений по ГОСТ 12343—79 выпускается в виде порошка и возможность изготовления из него отдельных деталей или изделий должна определяться потребителем. Номенклатура жаропрочных сплавов платиновых металлов, предусмотренных ГОСТ 13498—79 ограничена. К этим сплавам можно отнести ПлРд7, ПлРд10, ПлРд15, ПлРд20, ПлРд30, ПлРд40, ПлПд10, ПлПд20; ПлРу10; ПлИ5; ПлИ10, ПлИ30. Практическое применение в качестве жаропрочных материалов обычно имеют сплавы ПлРд7, ПлРд10, ПлРд20 и ПлРд30. Кроме указанных стандартных двухкомпонентных платиновых сплавов, существуют и широко применяются в качестве жаропрочных материалов более сложные (трех-, четырех-, пяти- и шестикомпонентные) сплавы платиновых металлов и золота и слоевые композиции на их основе. Указанные материалы выпускаются по ведомственной технической документации, что в значительной мере связано с многообразием температурных режимов и других факторов (среда, нагрузки и т.д.), определяющих условия эксплуатации изготавливаемых изделий.

Установлено, что основными критериями, определяющими эксплуатационную надежность платиновых сплавов при высоких температурах, являются характеристики жаропрочности (ползучести) в воздушной атмосфере и в силикатном расплаве. Значения этих характеристик (скорости ползучести на установившейся стадии, времени до разрушения и относительного удлинения) сильно зависят от состава платиновых сплавов, равномерности распределения легирующих элементов в микрообъемах этих сплавов, содержания в сплавах примесей неблагородных элементов и от структуры, формируемой в процессе предварительной обработки. Так как платиновые сплавы одного и того же состава в состоянии поставки могут отличаться по химической микронеоднородности, содержанию вредных примесей и структуре, то всегда следует иметь в виду возможность значительных колебаний характеристик жаропрочности и пластичности. Важной особенностью высокотемпературной ползучести ряда платиновых сплавов является их склонность к изменению состава и растраву границ зерна при длительной эксплуатации, что обусловлено преимущественной возгонкой на воздухе или растворением в расплаве стекла того или иного легирующего элемента. Результатом этого может быть снижение пластичности и долговечности платиновых сплавов.

Установлено, что в условиях ползучести под действием растягивающих напряжений скорость возгонки и растворения в силикатном расплаве у платиновых металлов и сплавов выше, чем в ненапряженном состоянии. Большей скорости ползучести соответствуют большие ускорения возгонки на воздухе и растворения в расплаве стекла под действием растягивающих напряжений. Снижение скорости ползучести платиновых сплавов упрочняющим легированием приводит к уменьшению ускорения атмосферной и силикатной коррозии при растяжении и к повышению эксплуатационной надежности. Поэтому важно подходить к оценке жаропрочности платиновых сплавов на основе понимания закономерностей влияния ряда факторов на сопротивление этих материалов высокотемпературной ползучести и разрушению.

*Влияние легирования на жаропрочность платиновых сплавов*
[34; 377 с. 51; 29 с. 284—292, 323—329; 487 с. 252]

Платиновые металлы и материалы на их основе используют в качестве жаропрочных при необычно высоких гомологических температурах, составляющих 0,70—0,95 $T_{пл}$. При таких температурах даже небольшие напряжения, возникающие в отдельных элементах изделий в процессе эксплуатации и соизмеримые с десятыми долями или целыми МПа, могут вызывать высокотемпературную ползучесть и последующее разрушение.



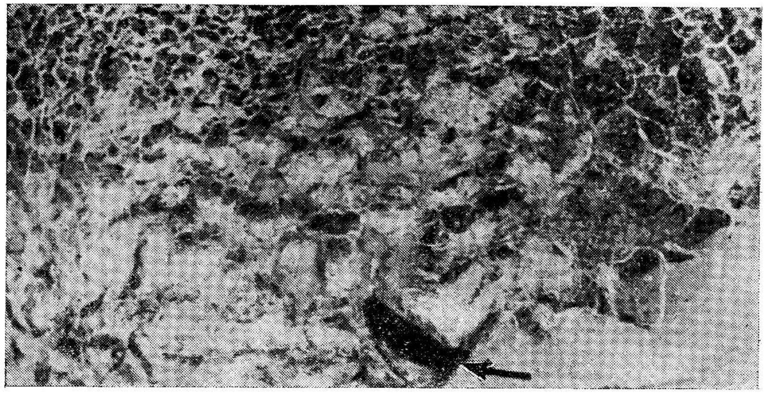


Рис. 6.17. Разрушенный участок изделия из сплава ПлРд10 после эксплуатации при 1400 °С в течение 150 сут (видна «апельсиновая корка», стрелкой указан разрыв). ×2

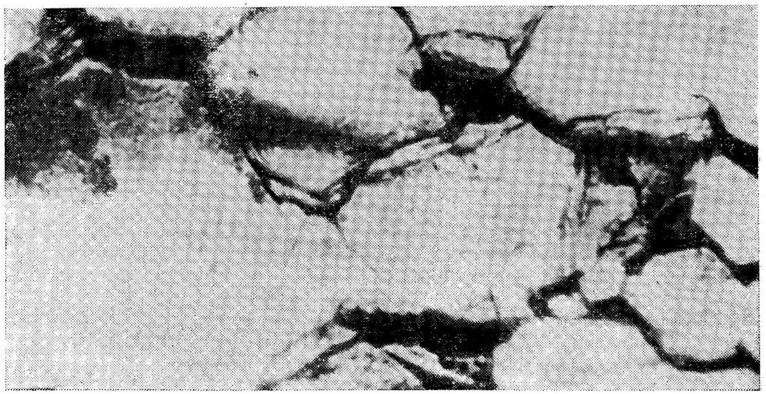


Рис. 6.18. Межкристаллитное разрушение сплава ПлРд10 после эксплуатации при 1400 °С в течение 150 сут. ×300

В результате ползучести при 0,70—0,95 $T_{пл}$ происходит деформация деталей из платиновых металлов и материалов на их основе. Поверхность таких деталей напоминает «апельсиновую корку». На рис. 6.17 в качестве примера показана «апельсиновая корка», образование которой связано с развитием межзеренной деформации сплава ПлРд10, а на рис. 6.18 представлен межкристаллитный характер разрушения этого сплава в результате высокотемпературной ползучести. Межзеренной деформации при ползучести может способствовать циклическое изме-

нение температуры. При высокотемпературной эксплуатации изделий из платиновых металлов и сплавов известны случаи как межкристаллитного, так и внутрикристаллитного разрушения. Характер разрушения того или иного материала зависит от его состава, температуры, приложенного напряжения и коррозионного воздействия среды.

Условия эксплуатации изделий исключают, как правило, возможность легировать платиновые сплавы — твердые растворы—неблагородными металлами ввиду сильного окисления последних при нагреве на воздухе или их растворения в расплаве стекла. Поэтому в большинстве случаев применяют сплавы, содержащие металлы платиновой группы и золото.

Наиболее широкое применение имеют сплавы на основе платины. Упрочнение платины при легировании, сохраняющееся при высоких температурах, зависит от ряда факторов, важнейшими из которых являются: температура плавления и модуль упругости легирующего элемента; различие значений атомных радиусов, упругих постоянных и энергии дефекта упаковки металла—основы и легирующего элемента.

Уменьшение энергии дефекта упаковки платины при легировании, обусловленное «химическим» блокированием дислокаций, приводит к снижнию скорости высокотемпературной ползучести согласно уравнению Шерби:

$$\dot{\varepsilon} = A\gamma^m D\,(\sigma/E)^n\,,$$

$A$ — постоянная, зависящая от температуры; $\gamma$ — энергия дефекта упаковки; $n=4{,}7$; $m=2{,}3$.

Уменьшение энергии дефекта упаковки при легировании можно качественно оценить по формируемой прокаткой дислокационной структуре Pt ее сплавов с Pd, Rh, Ir и Ru. Чем менее ярко выражена ячеистая структура и более ярко выражена структура с равномерным распределением дислокаций, тем меньше должно быть значение энергии дефекта упаковки твердого раствора. В табл. 6.35 показано изменение дислокационной структуры и скорости ползучести платины при ее легировании другими металлами платиновой группы. Результаты, характеризующие скорость ползучести сплавов, получены на образцах с размерами рабочей части 40×5×0,5 мм. В качестве примера на рис. 6.19

*ТАБЛИЦА 6.35*

СКОРОСТЬ ПОЛЗУЧЕСТИ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИСЛОКАЦИОННОЙ СТРУКТУРЫ ПЛАТИНЫ И ЕЕ СПЛАВОВ

| Металл или сплав | $\dot{\varepsilon}$, %/ч, при $\sigma_{нач}$=5 МПа и 1400 °C | Характеристика дислокационной структуры | | |
|---|---|---|---|---|
| | | вид | размер ячейки, мкм | плотность дислокаций $\rho$, $см^{-2}$ |
| Pt | 72±12 | Ячеистая | 0,8±0,2 | — |
| Pt—17% (ат.) Pd | 51±10 | » | 0,8±0,2 | — |
| Pt—17% (ат.) Rh | 0,43±0,04 | Несовершенная ячеистая | 0,4±0,1 | (8±2)·10⁷ |
| Pt—17% (ат.) Ir | 0,29±0,04 | Равномерное распределение дислокаций | — | (12±2)·10⁷ |
| Pt—17% (ат.) Ru | 0,1±0,01 | То же | — | (17±3)·10⁷ |



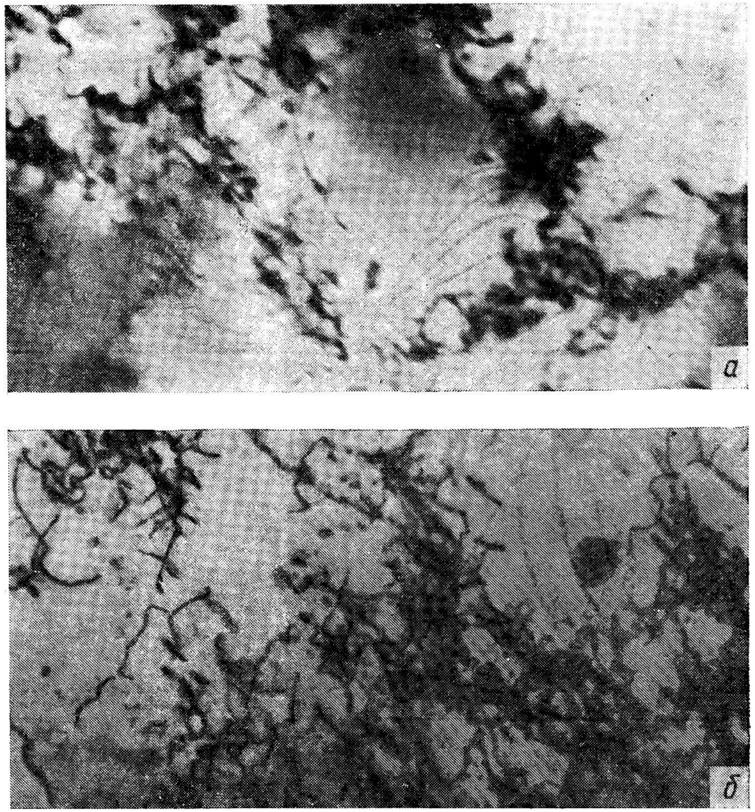


Рис. 6.19. Дислокационная структура после деформации на 6 % сплавов: *а* — Pt—17 % (ат.) Pd. ×48100; *б* — Pt—17 % (ат.) Ru. ×47000

показана дислокационная структура двойных сплавов Pt—Pd и Pt—Ru.

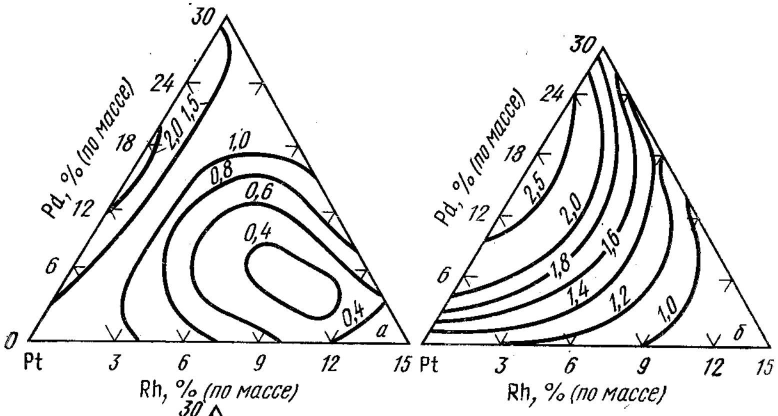
Представленные в табл. 6.35 характеристики дислокационной структуры платины и ее двойных сплавов, сформированной при 6 %-ной деформации прокаткой, позволяют дать сравнительную качественную оценку энергии дефекта упаковки:

$$\gamma_{Pt} \approx \gamma_{Pt-Pd} > \gamma_{Pt-Rh} > \gamma_{Pt-Ir} > \gamma_{Pt-Ru}\,.$$

Указанному ряду $\gamma$ платины и ее сплавов соответствует ряд скоростей ползучести:

$$\dot{\varepsilon}_{Pt} \approx \dot{\varepsilon}_{Pt-Pd} > \dot{\varepsilon}_{Pt-Rh} > \dot{\varepsilon}_{Pt-Ir} > \dot{\varepsilon}_{Pt-Ru}\,.$$

Кроме легирующих элементов, из числа металлов платиновой группы существенное упрочнение твердого раствора на основе платины при $\sim 0{,}8\ T_{пл}$ может вызывать золото. Например, легирование 5 % (ат.) Au снижает скорость ползучести Pt при 1400 °C и $\sigma_{нач}$=5 МПа с 72 до 12 %/ч.



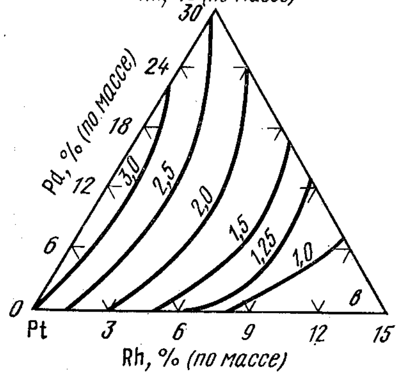


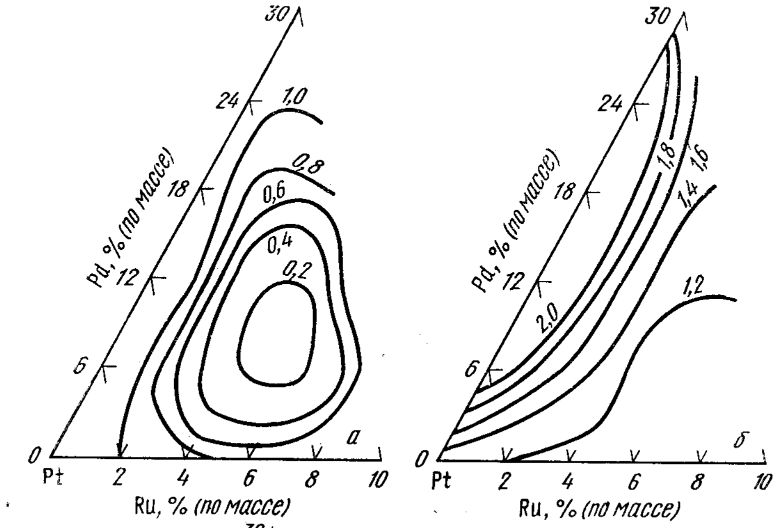

Рис. 6.20. Зависимость логарифма скорости установившейся ползучести (%/мин) от состава сплавов тройной системы Pt—Pd—Rh при 1300 (*а*), 1400 (*б*) и 1500 °C (*в*) и $\sigma_{нач}$ = =5 МПа

Эффективность упрочняющего действия легирующего элемента в твердом растворе Pt при высоких гомологических температурах, показанная на примере двойных платиновых сплавов, в полной мере проявляется при испытаниях сплавов многокомпонентных систем (рис. 6.20—6.23).

Скорость ползучести двойных платинородиевых и платинорутениевых сплавов снижается непрерывно по мере повышения концентрации в сплаве Rh или Ru. Скорость ползучести двойных платинопалладиевых сплавов имеет более сложную зависимость от состава, выражающуюся в том, что вначале скорость ползучести возрастает по мере увеличения содержания Pd, а затем начинает уменьшаться.

Отмеченные закономерности изменения скорости ползучести при изменении состава двойных платиновых сплавов в полной мере сохраняются при всех температурах испытания. Скорость ползучести многих сплавов тройных систем ниже, чем сплавов двойных систем Pt—Rh и Pt—Ru и тем более системы Pt—Pd. Особенно сильно снижается скорость ползучести платины при одновременном легировании Rh и Ru. По данным рис. 6.22, можно выделить группу тройных Pt—Pd—Rh сплавов, которые по сопротивлению ползучести не уступают или незначительно уступают известным двойным Pt—Rh сплавам. Например, ряд сплавов Pt, содержащих 5—10 % Rh и более 10—15 % Pd, имеют





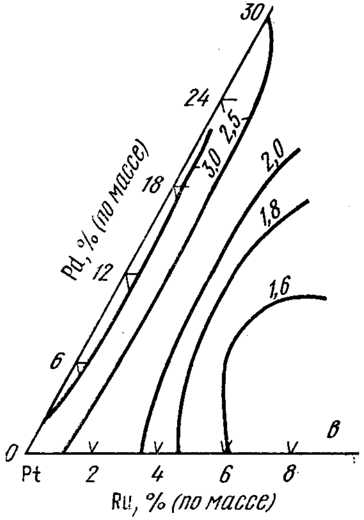
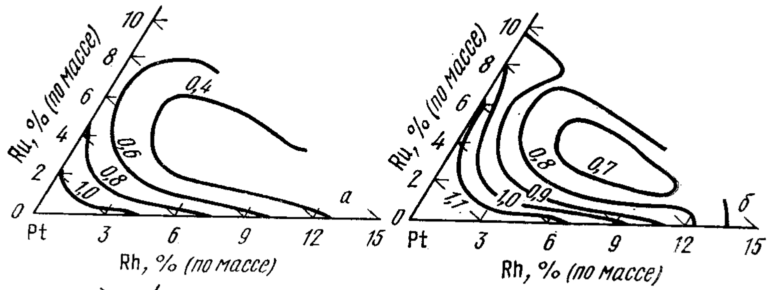



Рис. 6.21. Зависимость логарифма скорости установившейся ползучести (%/мин) от состава сплавов тройной системы Pt—Ru—Rh при 1300 (*а*), 1400 (*б*) и 1500 °C (*в*) и $\sigma_{нач}$ =5 МПа

скорость ползучести не выше, чем двойные сплавы Pt с 5—10 % Rh. Следовательно, можно подобрать такую группу тройных платиновых сплавов, которые по сопротивлению ползучести не уступают двойным платинородиевым, выгодно отличаясь от последних меньшей плотностью и пониженной стоимостью за счет использования более дешевого и менее дефицитного Pd.

Из рис. 6.23 следует, что сопротивление ползучести тройных сплавов Pt—Pd—Rh может быть повышено при легировании их Ru. Зависимость логарифма скорости ползучести от состава сплавов системы Pt—Pd—Rh—Ru при 1300, 1400 и 1500 °C и начальном напряжении



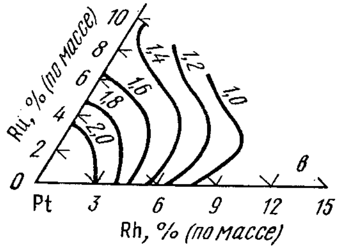
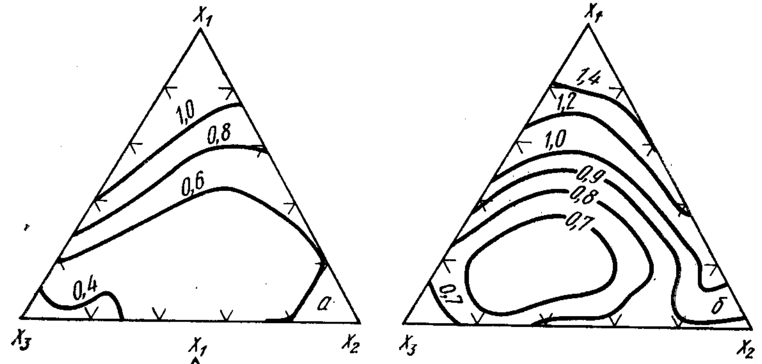




Рис. 6.22. Зависимость логарифма скорости установившейся ползучести (%/мин) от состава сплавов тройной системы Pt—Ru—Rh при 1300 (*а*), 1400 (*б*) и 1500 °C (*в*) и $\sigma_{нач}$ = 5 МПа



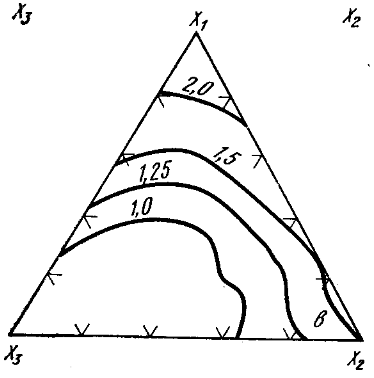




Рис. 6.23. Зависимость логарифма скорости установившейся ползучести (%/мин) от состава четверных сплавов Pt—30Pd—15Rh—10Ru при 1300 (*а*), 1400 (*б*) и 1500 °C (*в*) и $\sigma_{нач}$ = 5 МПа:
$x_1$ = Pt+30 % Pd; $x_2$ = Pt+10 % Ru; $x_2$ = Pt+15 % Rh



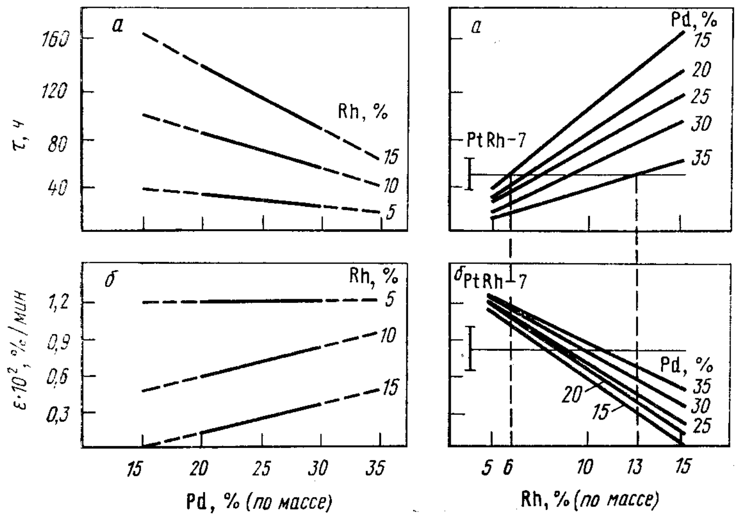



Рис. 6.24. Зависимость времени до разрушения (*а*) и скорости установившейся ползучести (*б*) от содержания Pd и Rh в тройных платиновых сплавах при 1400 °C и $\sigma_{нач}$ = 5 МПа

5 МПа показывает, что эти сплавы в общем случае характеризуются повышенным сопротивлением ползучести по сравнению с тройными сплавами Pt—Pd—Rh.

Чем меньше скорость ползучести, тем, как правило, выше значение времени до разрушения. Такая закономерность характерна главным образом для сплавов, имеющих большой запас пластичности, когда относительное удлинение за время ползучести превышает 20—25 %.

На рис. 6.24 представлены графики зависимости характеристик жаропрочности от состава тройных сплавов платины с палладием и родием. Как и следовало ожидать, время до разрушения и скорость ползучести в сильной степени зависят от концентрации родия в тройном сплаве. Существенное влияние концентрации Pd (в пределах 20—30 %) на характеристики жаропрочности тройных сплавов наблюдается лишь при содержании в них 10—15 % Rh. При малом содержании в тройном сплаве Rh (5 %) влияние концентрации палладия на характеристики жаропрочности проявляется очень слабо. Тройные платиновые сплавы, содержащие 15—35 % Pd, при определенной концентрации Rh (8—13 %) имеют практически такие же характеристики жаропрочности, как и двойной дефицитный сплав Pt—7 % Rh. Достаточно близок к этому сплаву по характеристикам жаропрочности сплав Pt—15 % Pd—5 % Rh, что позволяет широко использовать его в промышленности. Тройные сплавы с такой же жаропрочностью, как у сплава Pt—7 % Rh, характеризуются примерным соотношением содержания Pd:Rh = (2,0—3,0):1.

При таком подходе к оценке жаропрочности в качестве основы промышленных сплавов представляют интерес композиции на основе платины с содержанием 25 % Pd и 10 % Rh (ПлПдРд25—10) и с 35 % Pd и 13 % Rh (ПлПдРд35—13). Однако сплавы, содержащие 25—35 % Pd, имеют повышенную склонность к коррозии в условиях ползучести при

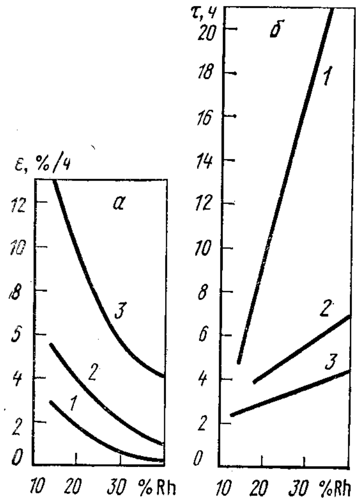



Рис. 6.25. Зависимость скорости ползучести (*а*) и времени до разрушения (*б*) сплавов Pt—Rh от содержания Rh при 1500 (*1*), 1600 (*2*), 1700 °С (*3*) и напряжении 10 МПа

1400 °С, что вызывает их ускоренное разрушение. Для торможения процесса разрушения сплавов платины с 25—35 % Pd и Rh необходимо повысить их сопротивление ползучести, что может быть достигнуто при легировании Ru или Ir.

Среди четверных сплавов с рутением заслуживает внимания платиновый сплав, содержащий 25 % Pd, 10 % Rh и 1,0—1,5 % Ru (ПлПдРдРу 25—10—1,5). Этот сплав выгодно отличается от тройного сплава ПлПдРд 25—10 значительно меньшей скоростью ползучести (в 2,5 раза) и увеличенным временем до разрушения при 1400 °С. По характеристикам жаропрочности при 1400 °С и начальном напряжении 5 МПа сплав ПлПдРдРу 25—10—1,5, не уступает известному двойному сплаву ПлРд 7, обладая значительно меньшей плотностью, стоимостью и дефицитностью.

Ниже приведены справочные данные о жаропрочности наиболее известных промышленных сплавов ПлРд7 и ПлРд10 при 1400 °С и $\sigma_{нач}$ = 5 МПа

| Сплав | $\dot{\varepsilon}$, %/ч | τ до разрушения, ч | δ, % |
|---|---|---|---|
| ПлРд 7 . . . . | 0,6 | 50 | 45 |
| ПлРд 10 . . . | 0,3 | 100 | 40 |

С увеличением содержания Rh и Ru в четырехкомпонентном платиновом сплаве концентрация Pd может быть повышена до 40—60 % при сохранении характеристик жаропрочности на уровне, соответствующем сплаву ПлРд7.

Легирование тройных сплавов Pt—Pd—Rh Ir приводит практически к таким же результатам, как и легирование Ru: снижается скорость ползучести, увеличивается время до разрушения.

Упрочняющее действие Ru и Ir позволило широко использовать четырехкомпонентные платиновые сплавы в составе многослойных композиционных материалов. Например, характеристики жаропрочности материалов на основе четырехкомпонентных сплавов с двусторонней плакировкой платиной выше, чем у сплава ПлРд7 (при 1400 °С и $\sigma_{нач}$ = 5 МПа):

| Материал | $\dot{\varepsilon}$, %/ч | τ до разрушения, ч |
|---|---|---|
| Пл—ПлПдРдИ — 35 — 13 — 1,0—Пл . . . . . . . . . | 0,25 | 145 |
| Пл—ПлПдРдРу—40—14— 1,5—Пл . . . . . . . . . | 0,25 | 130 |

Особенно эффективно использование Ru и Ir для легирования сплавов Pt—Rh. На рис. 6.25 показаны характеристики жаропрочности сплавов Pt—Rh при 1500—1700 °С. Введение Ir или Ru в платиновые сплавы с 20—40 % Rh приводит к их сильному упрочнению и расширяет температурную область практического применения до 1750—1800 °С.



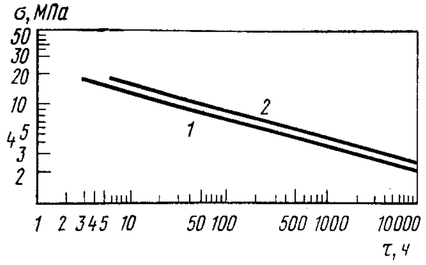



Рис. 6.26. Зависимость времени до разрушения при 1200 °С сплавов ПлРдЗл5—4 (*1*) и ПлРд10 (*2*) от начального напряжения

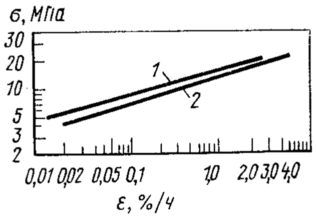



Рис. 6.27. Зависимость скорости ползучести при 1200 °С сплавов ПлРдЗл5—4 (*1*) и ПлРд10 (*2*) от начального напряжения

Легирование сплавов Pt—Rh золотом наиболее целесообразно для уменьшения их смачивания силикатными расплавами. При этом концентрации легирующих элементов, как правило, не превышают 5—10%. На рис. 6.26 и 6.27 приведены характеристики жаропрочности сплава ПлРдЗл5—4 и ПлРд10.

Повышение жаропрочности сплавов платиновых металлов может быть также достигнуто при их микролегировании. Введение в сплавы системы Pt—Rh, Pt—Rh—Pd и других микродобавок Ir, Ru и Au способствует стабилизации их структуры, повышению характеристик жаропрочности. Ниже представлены характеристики жаропрочности при 1400 °С и $\sigma_{нач}$ = 5 МПа сплава системы Pt—Rh—Pd, в который введены микродобавки Ir и Au:

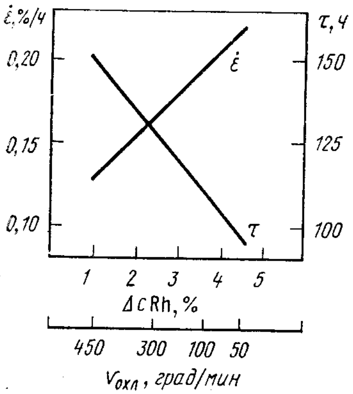
| Сплав | $\dot{\varepsilon}$, %/ч | τ, до разрушения, ч | δ, % |
|---|---|---|---|
| ПлРдПд 20—10 . . . | 0,20 | 195 | 62 |
| ПлРдПдИЗл 20—10 — 0,1—0,1 . . . . . . | 0,10 | 275 | 42 |

Одним из новых направлений повышения жаропрочности платиновых сплавов является легирование их в небольших количествах (0,05—0,5 %) добавками редких элементов (Zr, Y и др.). Эти добавки после окисления в виде равномерно распределенных дисперсных частиц могут в несколько и даже в десятки раз повышать сопротивление ползучести и разрушению платины и ее сплавов при ~0,8 $T_{пл}$.

*Влияние химической микронеоднородности на жаропрочность платиновых сплавов* [377 с. 251—253; 818;819]

Химическая микронеоднородность, возникающая в слитке при кристаллизации, сохраняется в листовом полуфабрикате и оказывает существенное влияние на жаропрочность платиновых сплавов при ~0,8 $T_{пл}$.

За показатель химической микронеоднородности слитков принимается разность средних значений концентрации легирующих элементов в центре и на периферии дендритной ячейки. Показатель химической микронеоднородности листовых полуфабрикатов определяется по разности усредненных максимальных и минимальных значений концентрации легирующих элементов. С увеличением показателя химической микронеоднородности скорость ползучести платиновых сплавов возрастает, а время до разрушения уменьшается (рис. 6.28, 6.29). Химическая микронеоднородность свидетельствует о наличии микроучастков, обедненных Rh (в сплавах ПлРд10 и ПлПдРд15—5) и обогащенных Pd (в



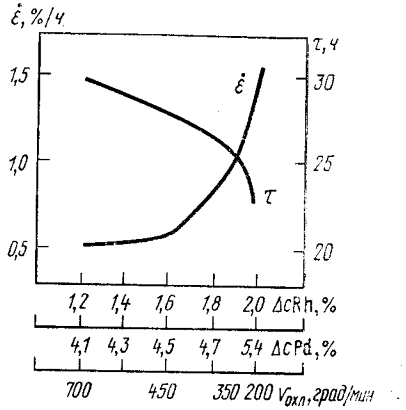




Рис. 6.28. Зависимость скорости ползучести $\dot{\varepsilon}$ и времени до разрушения $\tau$ листовых образцов сплава ПлРд10 от показателя химической микронеоднородности ($\Delta c$) Rh в 0,5 кг слитках, полученных в интервале кристаллизации при скорости охлаждения от 50 до 450 град/мин ($t_{исп}$ =1400 °C, $\sigma_{нач}$ =5 МПа)

Рис. 6.29. Зависимость скорости ползучести ($\varepsilon$) и времени до разрушения ($\tau$) листовых образцов сплава ПлПдРд15—5 от показателя химической микронеоднородности ($\Delta c$) Rh и Pd в 3,0 кг слитках, полученных в интервале кристаллизации при скоростях охлаждения от 200 до 700 град/мин ($t_{исп}$=1400 °C $\sigma_{нач}$ =5 МПа)

сплаве ПлПдРд 15—5). Эти микроучастки являются слабым звеном при испытании сплавов на ползучесть и жаропрочность сплавов в значительной мере определяется жаропрочностью этих участков. С увеличением показателя $\Delta c$ должна возрастать также диффузионная подвижность атомов, контролирующая высокотемпературную ползучесть. Поэтому с увеличением показателя $\Delta c$ скорость ползучести сплавов должна возрастать, а время до разрушения уменьшаться. Рассмотренная зависимость жаропрочности от показателя $\Delta c$ сплавов ПлРд10 и ПлПдРд 15—5 характерна также для сплавов ПлРд7, ПлРд30, ПлПдРдРу 25—15—1,5 и др.

В табл. 6.36 представлены данные о влиянии гомогенизационного отжига на химическую микронеоднородность и жаропрочность платиновых сплавов.

*Влияние примесей* [377 с. 174—177; 29 с. 337—338].

Влияние примесей на жаропрочность платиновых сплавов зависит от природы примесных элементов, их концентрации и распределения в объеме металла, от характера взаимодействия с основными и легирующими компонентами. Многие химические элементы, которые могут входить в состав платиновых сплавов в виде примесей (в количестве сотых долей процента и менее), образуют с металлами платиновой группы твердые растворы с пониженной температурой плавления (примеси Fe, Ni, Cu и др.) или легкоплавкие и хрупкие составляющие (примеси Pb, Sn, Si, Sb, Bi, P, S, Se, Te, As, Mg, Zn, Ba, Al и др.).

В условиях промышленного производства в платиновых сплавах контролируется содержание 10—12 примесей неблагородных элементов. В табл. 6.37 приведено максимальное содержание примесей, обнаруженных в платиновых сплавах. Видно, что Mg и Fe вносят основной



*ТАБЛИЦА 6.36*

ХИМИЧЕСКАЯ МИКРОНЕОДНОРОДНОСТЬ И ЖАРОПРОЧНОСТЬ ПЛАТИНОВЫХ СПЛАВОВ

| Сплав | Масса слитка, кг | Отжиг—гомогенизация | Δc, %: Rh | Pd | Ru | Жаропрочность 0,5 мм листа при 1400 °C и $\sigma_{нач}$= =5 МПа: ε, %/ч | τ, ч |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ПлРд10 | 25 | — | 3,5 | — | — | 0,32 | 106 |
| | | 1700 °C, 24 ч | 0,4 | — | — | 0,25 | 135 |
| ПлПдРд 15—5 | 25 | — | 2,0 | 5,5 | — | 1,5 | 23 |
| | | 1650 °C, 24 ч | 0,25 | 0,75 | — | 0,5 | 32 |
| ПлПдРдРу 25—10—1,5 | 12 | — | 3,8 | 8,0 | 1,2 | 0,30 | 50 |
| | | 1650 °C, 24 ч | 0,8 | 1,3 | 0,1 | 0,23 | 60 |

вклад в общее загрязнение платиновых сплавов. Содержание Fe обусловлено, скорее всего, загрязнением сплавов в процессе обработки. Загрязнение платиновых сплавов магнием происходит при плавке в магнезитовых тиглях. Содержание других примесных элементов обычно не превышает тысячных долей процента. Однако в отдельных случаях концентрация рассматриваемых примесей в платиновых сплавах оказывается достаточной для снижения их жаропрочности и разрушения в условиях эксплуатации при высоких температурах. Так как в сплавах платиновых металлов может содержаться ряд примесных элементов, то установить действие на характеристики жаропрочности каждого из них в отдельности весьма трудно. Однако вполне возможно и с практической точки зрения очень важно иметь представление о суммарном действии всех содержащихся примесей на сопротивление ползучести и разрушению того или иного платинового сплава. В качестве примера можно рассмотреть влияние суммы примесей, содержащихся во всевозможных сочетаниях в одних и тех же платиновых сплавах разных плавок, на характеристики их жаропрочности.

Влияние примесных элементов на скорость ползучести ($\dot{\varepsilon}$) и время до разрушения ($\tau$) сплава ПлРд 7 при 1300 и 1400 °C и начальном напряжении 5 МПа показано в табл. 6.38. Аналогичное влияние примесей на характеристики жаропрочных сплавов ПлРд 10, ПлПдРд 15—5 и ПлПдРдРу 25—10—1,5 при 1400 °C и начальном напряжении 5 МПа приведено в табл. 6.39—6.41. Из табл. 6.38 следует, что даже при суммарном содержании вредных примесей менее 0,05 % (плавка № 1) сопротивление ползучести и разрушению сплава ПлРд7 может быть почти в 2 раза ниже, чем в случае, когда те же примеси отсутствуют или имеются только их следы (плавка № 7).

Соответствующее заключение можно сделать по характеристикам жаропрочности различных плавок сплавов ПлРд 10, ПлПдРд 15—5 и ПлПдРдРу25—10—1,5. Рассмотренные примеры показывают, что примеси неблагородных элементов, содержащиеся в промышленных платиновых сплавах, снижают их сопротивление ползучести и разрушению. В то же время данные спектрального анализа платиновых сплавов после их длительного контакта в процессе эксплуатации с расплавом стекла и огнеупорными керамическими материалами показывают возможность перехода неблагородных элементов из силикатных материалов на поверхность или в объем сплавов платиновых металлов. В табл. 6.42

ТАБЛИЦА 6.37

МАКСИМАЛЬНОЕ СОДЕРЖАНИЕ, %, ВРЕДНЫХ ПРИМЕСЕЙ В ПЛАТИНОВЫХ СПЛАВАХ, ПО ДАННЫМ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

| Сплав | Fe | Mg | Ag | Cu | Ni | Pb | Al | Si | Zn | Sb | Σ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ПлРд7 | 0,01 | 0,02 | 0,003 | <0,001 | <0,003 | <0,003 | 0,005 | <0,002 | <0,005 | <0,005 | 0,04 |
| ПлРд10 | 0,03 | 0,025 | 0,012 | 0,001 | <0,003 | <0,003 | 0,006 | 0,007 | <0,005 | 0,01 | 0,10 |
| ПлПдРд15—5 | 0,015 | 0,02 | 0,003 | 0,014 | 0,003 | 0,003 | 0,002 | 0,003 | <0,005 | <0,005 | 0,07 |
| ПлПдРдРу25—10—1,5 | 0,01 | 0,01 | 0,003 | 0,003 | Следы | Следы | 0,003 | 0,002 | <0,005 | <0,005 | 0,03 |

ТАБЛИЦА 6.38

ВЛИЯНИЕ ВРЕДНЫХ ПРИМЕСЕЙ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ЖАРОПРОЧНОСТИ СПЛАВА ПлРд7 ПРИ 1300 и 1400 °С и $\sigma_{нач}=5$ МПа

| Плавка, № | Содержание элементов в сплаве ПлРд7, % (по массе) | | | | | | | | | | ε, %/ч | τ, ч |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Pt | Rh | Pd | Si | Sb | Fe | Cu | Pb | Al | Mg | | |
| 1 | 93,02 | 6,92 | 0,02 | 0,013 | 0,007 | <0,01 | 0,0073 | 0,005 | 0,002 | 0,006 | 0,42/1,14 | 55/28 |
| 2 | 93,07 | 6,89 | 0,02 | 0,007 | 0,004 | <0,01 | — | 0,003 | <0,002 | 0,003 | 0,18/0,96 | 68/38 |
| 3 | 92,98 | 6,97 | 0,02 | 0,008 | 0,006 | <0,01 | 0,005 | 0,004 | <0,002 | 0,013 | 0,13/0,58 | 56/40 |
| 4 | 93,00 | 6,92 | 0,02 | 0,01 | 0,003 | <0,01 | — | 0,001 | <0,002 | — | 0,15/0,55 | 104/34 |
| 5 | 93,06 | 6,93 | 0,02 | — | — | <0,01 | — | <0,001 | <0,002 | — | 0,20/0,90 | 86/46 |
| 6 | 93,05 | 6,93 | 0,02 | — | — | <0,01 | 0,005 | <0,001 | <0,002 | — | 0,20/1,14 | 85/47 |
| 7 | 93,05 | 6,91 | 0,04 | — | — | <0,01 | — | <0,001 | <0,002 | — | 0,08/0,58 | 103/54 |

Примечание. В числителе приведены значения при температуре 1300 °С, в знаменателе — при 1400 °С.

ТАБЛИЦА 6.39

ВЛИЯНИЕ ВРЕДНЫХ ПРИМЕСЕЙ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ЖАРОПРОЧНОСТИ СПЛАВА ПлРд10 ПРИ 1400 °С и $\sigma_{нач}=5$ МПа

| Плавка № | Содержание элементов в сплаве ПлРд 10, % (по массе) | | | | | | | | | | | | τ, ч | ε, %/ч | δ, % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Pt | Rh | Ir | Pd | Ag | Fe | Al | Si | Mg | ΣFe, Al, Si, Mg | Ca | Cu, Ni, Pb, Sb, Zn | | | |
| 1 | 89,99 | 9,98 | 0,010 | 0,010 | 0,001 | 0,004 | <0,002 | 0,001 | 0,01 | 0,015 | — | Следы | 217 | 0,122 | 44,0 |
| 2 | 90,03 | 9,85 | 0,018 | 0,025 | 0,001 | 0,005 | 0,039 | 0,004 | 0,033 | 0,076 | — | » | 83 | 0,440 | 44,5 |
| 3 | 89,35 | 10,52 | 0,010 | 0,018 | 0,001 | 0,070 | 0,025 | <0,001 | <0,003 | 0,095 | — | » | 79 | 0,350 | 34,0 |
| 4 | 89,35 | 10,53 | 0,010 | 0,010 | 0,001 | 0,060 | 0,012 | 0,001 | 0,024 | 0,097 | — | » | 88 | 0,350 | 34,0 |
| 5 | 89,96 | 9,98 | 0,012 | 0,010 | 0,001 | 0,004 | 0,028 | <0,001 | <0,003 | 0,032 | 0,030 | » | 85 | 0,350 | 36,0 |
| 6 | 90,01 | 9,90 | 0,011 | 0,011 | 0,001 | 0,040 | 0,035 | <0,001 | 0,030 | 0,105 | 0,040 | » | 71 | 0,470 | 42,0 |
| 7 | 89,30 | 10,58 | 0,011 | 0,015 | 0,001 | 0,060 | 0,031 | 0,001 | <0,003 | 0,092 | 0,033 | » | 70 | 0,290 | 27,0 |
| 8 | 89,33 | 10,52 | 0,009 | 0,011 | 0,001 | 0,070 | 0,040 | <0,001 | 0,022 | 0,132 | 0,024 | » | 69 | 0,182 | 30,0 |
| 9 | 89,66 | 10,24 | 0,010 | 0,010 | 0,001 | 0,038 | 0,022 | <0,001 | 0,016 | 0,076 | 0,020 | » | 97 | 0,222 | 43,0 |

ТАБЛИЦА 6.40

ВЛИЯНИЕ ВРЕДНЫХ ПРИМЕСЕЙ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ЖАРОПРОЧНОСТИ СПЛАВА ПлПдРд15—5 ПРИ 1400 °С и $\sigma_{нач}=5$ МПа

| Плавка № | Содержание элементов в сплаве ПлПдРд 15—5, % (по массе) | | | | | | | | | | τ, ч | ε, %/ч | δ, % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Pt | Pd | Rh | Ag | Fe | Al | Si | Mg | ΣFe, Al, Si, Mg | Ca | Cu, Pb, Ni, Zn | | | |
| 1 | 79,64 | 15,03 | 5,30 | 0,001 | <0,01 | 0,009 | 0,017 | <0,003 | 0,026 | 0,011 | Следы | 20,0 | 1,3 | 32,0 |
| 2 | 79,63 | 15,03 | 5,30 | 0,001 | <0,01 | 0,014 | <0,002 | 0,022 | 0,036 | 0,011 | » | 17,00 | 1,3 | 29,0 |
| 3 | 79,72 | 15,16 | 5,07 | 0,01 | 0,040 | 0,009 | 0,002 | 0,003 | 0,051 | <0,001 | » | 13,0 | 2,4 | 39,0 |

ТАБЛИЦА 6.41

ВЛИЯНИЕ ВРЕДНЫХ ПРИМЕСЕЙ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ЖАРОПРОЧНОСТИ СПЛАВА ПлПдРдРу25—10—1,5 ПРИ 1400 °С и $\sigma_{нач}$ =5 МПа

| Плавка, № | Содержание элементов в сплаве ПлПдРдРу 25—10—1,5, % (по массе) | | | | | | | | | | | | τ, ч | ε, %/ч | δ, % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Pt | Rh | Pd | Ru | Ir | Fe | Cu | Al | Si | Mg | ΣFe, Cu, Al, Si | Zn, Ni, Pb, Au | | | |
| 1 | 63,72 | 9,77 | 25,10 | 1,39 | <0,01 | 0,010 | 0,004 | <0,002 | <0,002 | 0,003 | 0,014 | Следы | 53,0 | 0,39 | 31,0 |
| 2 | 63,66 | 9,87 | 25,02 | 1,35 | 0,01 | 0,065 | 0,003 | <0,002 | 0,019 | <0,003 | 0,087 | » | 28,5 | 0,43 | 11,5 |
| 3 | 63,72 | 9,79 | 25,06 | 1,36 | 0,01 | 0,013 | 0,006 | 0,018 | 0,019 | <0,003 | 0,056 | » | 24,0 | 0,35 | 10,0 |
| 4 | 63,60 | 9,74 | 25,11 | 1,49 | 0,01 | 0,053 | 0,004 | <0,002 | <0,002 | <0,003 | 0,057 | » | 29,0 | 0,48 | 16,0 |
| 5 | 63,72 | 9,76 | 25,07 | 1,38 | 0,01 | 0,040 | 0,003 | 0,018 | 0,010 | 0,003 | 0,066 | » | 29,0 | 0,46 | 12,5 |

ТАБЛИЦА 6.42

ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПЛАТИНОВОГО СПЛАВА ПлПдРдРу25—10—1,5 ПРИ НАГРЕВЕ В КОНТАКТЕ С СИЛИКАТНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

| Элемент | Концентрация примесных элементов, % (по массе) | | | |
|---|---|---|---|---|
| | на воздухе | в каолин-глиноземной смеси | в глино-шамотной смеси | в бесщелочном стекле |
| Fe | 0,01 | 0,01 | 0,06 | 0,015 |
| Cu | 0,002 | 0,002 | 0,008 | 0,003 |
| Al | 0,001 | — | — | 0,05 |
| Si | — | — | — | 0,05 |
| Mg | 0,002 | 0,002 | 0,002 | 0,008 |

ТАБЛИЦА 6.43

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ 2-ч ОТЖИГА НА ЖАРОПРОЧНОСТЬ СПЛАВА ПлРд10

| ε, % | $t_{отж}$, °С | Структура | ε, %/ч | τ, ч |
|---|---|---|---|---|
| 6 | 1450 | Несовершенная | 0,61 | 61 |
| | 1550 | Совершенная полигонизованная | 0,43 | 77 |
| | 1650 | Рекристаллизованная | 0,53 | 66 |
| 8 | 1450 | Совершенная полигонизованная | 0,38 | 82 |
| | 1550 | Несовершенная | 0,52 | 67 |
| | 1650 | Рекристаллизованная | 0,47 | 69 |

приведены в качестве примера данные спектрального анализа по содержанию некоторых примесных элементов в сплаве ПлПдРдРу25—10—1,5 после 200-ч выдержки образцов этого сплава при 1400 °С на воздухе и в контакте с расплавом стекла и керамическими материалами.

Испытания на ползучесть платиновых сплавов при 1400 °С в воздушной среде после высокотемпературной выдержки в стекле и в контакте с керамикой показывают, что сопротивление ползучести и разрушению после длительного взаимодействия с силикатными материалами может понижаться. Одной из причин этого можно считать загрязнение платиновых сплавов примесями неблагородных элементов. Независимо от источника загрязнения сплавов платиновых металлов (в процессе их изготовления и эксплуатации) примесями неблагородных элементов, последние оказывают вредное влияние на характеристики жаропрочности платиновых сплавов и снижают долговечность изготавливаемых из них изделий.

*Влияние режимов деформации и отжига* [34 с. 85—90; 487 с. 246—249; 817 с. 88—107]

Режимы деформации и последующего отжига оказывают влияние на структуру и жаропрочность платиновых сплавов при температуре испытания ~0,8 $T_{пл}$. На рис. 6.30—6.32 представлены диаграммы рекристаллизации сплавов ПлРд7, ПлРд10 и ПлПдРдРу25—10—1,5, характеризующие зависимость размера зерна от степени предварительной деформации и температуры отжига. Наибольший размер зерна платиновых сплавов наблюдается после относительно небольших степеней деформации (до 10—20 %) и высоких температур отжига (выше 1300 °С). Режимы деформации и отжига оказывают влияние как на размер зерна, так и на дислокационную структуру платиновых сплавов. После соответствующей деформации и отжига может быть создана дислокационная структура, при которой достигается максимум жаропрочности.

Известен способ субструктурного упрочнения платиновых сплавов, предусматривающий формирование дислокационной структуры в виде сетки полигональных границ. Образование такой структуры возможно в процессе отжига после деформации платиновых сплавов в докритической области. Например, сплав системы Pt—Pd—Rh—Ir с 35 % Pd после определенной степени деформации и последующего отжига имеет совершенную полигонизованную структуру в виде гексагональной сетки дислокаций (рис. 6.33, *а*); после большей степени деформации и отжига сплав имеет рекристаллизованную структуру (рис. 6.33, *б*). Образцы указанного сплава с полигонизованной структурой более жаропрочны, чем образцы с рекристаллизованной структурой после отжига при 1450 °С, 2 ч:

| ε, % | Структура | ε, %/ч | τ, ч |
|---|---|---|---|
| 9 | Полигонизованная | 0,12 | 120 |
| 40 | Рекристаллизованная | 0,17 | 100 |

Температура отжига оказывает существенное влияние на характер формируемой структуры и жаропрочность сплава ПлРд10 (табл. 6.43).

*Влияние высокотемпературной коррозии на жаропрочность платиновых сплавов* [29 с. 243—245; 377 с. 86, 164—166; 817 с. 49—50, 116—124]

Длительная эксплуатация изделий из платиновых сплавов при высокой температуре (0,70—0,95 $T_{пл}$) вызывает их атмосферную и силикатную коррозию и изменение химического состава, что обусловлено возгонкой на воздухе и растворением в расплаве стекла металла-основы и легирующих элементов.

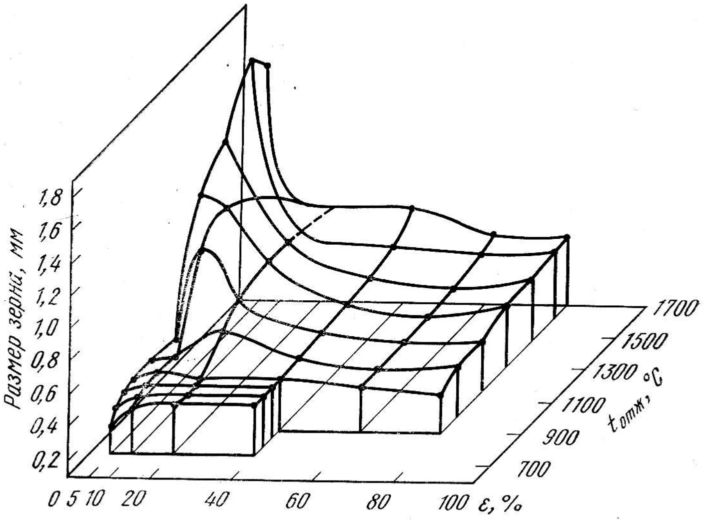



Рис. 6.30. Диаграмма рекристаллизации сплава ПлРд7 ($\tau_{отж}$ 2 ч)

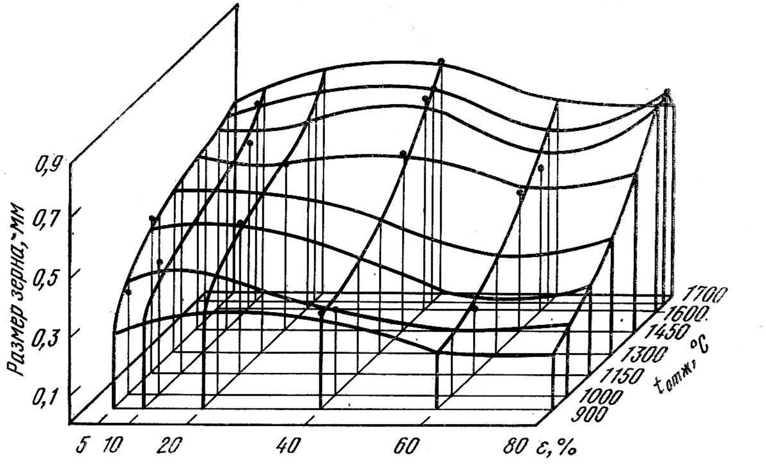



Рис. 6.31. Диаграмма рекристаллизации сплава ПлРд10 ($\tau_{отж}$ 2 ч)

В табл. 6.44, 6.45 и на рис. 6.34—6.37 представлены данные о скоростях общей коррозии платины, палладия и некоторых их сплавов на воздухе и в расплаве стекла при 1400 °C.

Общая коррозия ряда платиновых сплавов, фиксируемая по скорости возгонки на воздухе и скорости растворения в расплаве стекла, в значительной мере отражает склонность этих сплавов к межкристаллитной коррозии, которую можно наблюдать по величине растрава



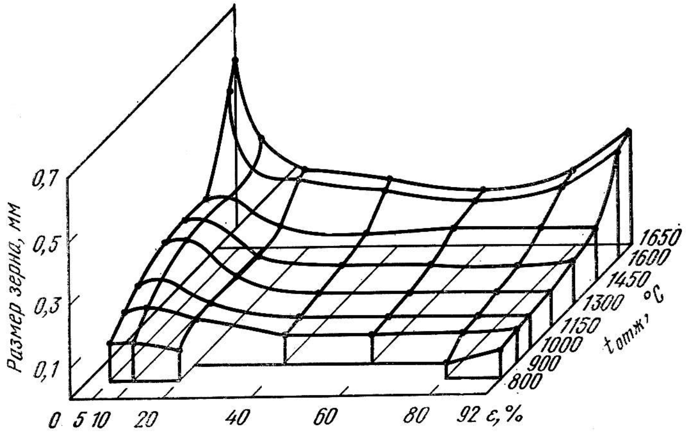



Рис. 6.32. Диаграмма рекристаллизации сплава ПлПдРдРу 25—10—1,5 ($\tau_{отж}$ 2 ч)

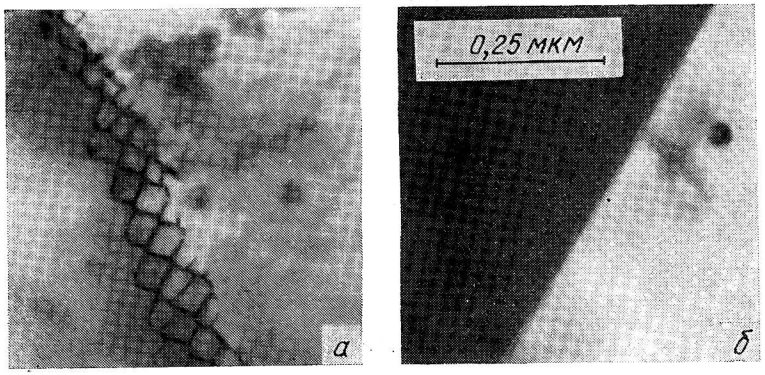



Рис. 6.33. Дислокационная структура сплава системы Pt—Pd—Rh—Ir с 35 % Pd после деформации и отжига:
*а* — деформация прокаткой на 9 %+отжиг 1450 °C, 2 ч. ×68000; *б* — деформация прокаткой на 40 %+отжиг 1450 °C, 2 ч. ×29000

границ зерен. На рис. 6.38 показана межкристаллитная коррозия на поверхности образцов сплавов ПлРд10, ПлПдРд25—10 и ПлПдРдРу25—10—1,5 после 100-ч нагрева в воздушной атмосфере и в расплаве стекла при 1400 °C.

В табл. 6.46 приведены значения ширины растрава границ зерен на поверхности образцов платины, палладия и их сплавов до и после нагрева в стекле и на воздухе при 1400 °C.

Из представленных данных следует, что в ненапряженном состоянии ($\sigma=0$) Ru (см. табл. 6.44) интенсифицирует атмосферную возгонку платиновых сплавов и не оказывает существенного влияния на растворение их в расплаве стекла; Pd заметно увеличивает склонность платиновых сплавов к растворению в стекле, а при температуре 1400 °C и выше интенсифицирует и возгонку на воздухе. Различная склонность

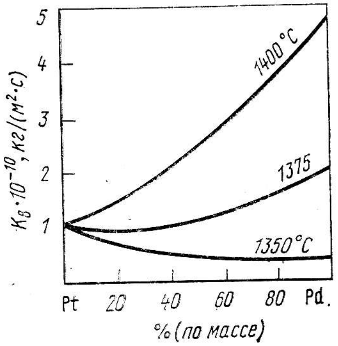



Рис. 6.34. Зависимость скорости возгонки $K_в$ от состава сплавов Pt—Pd

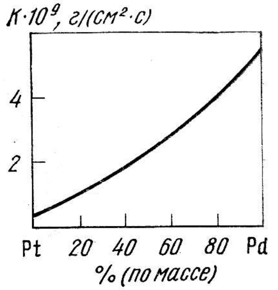



Рис. 6.35. Зависимость растворения *K* от состава сплавов Pt—Pd в бесщелочном стекле при 1400 °С

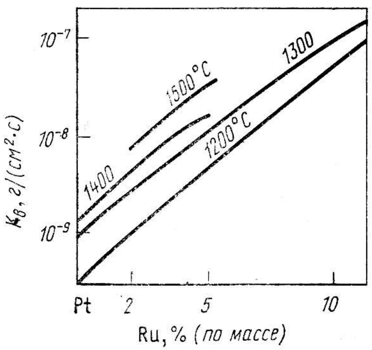



Рис. 6.36. Зависимость скорости возгонки $K_в$ от состава сплавов Pt—Ru при различных температурах

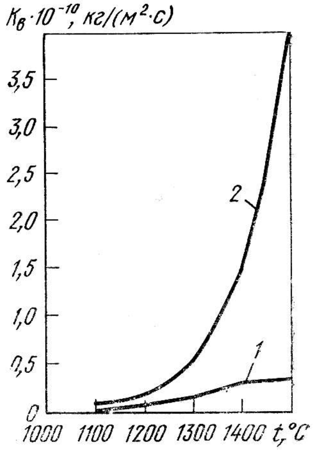



Рис. 6.37. Температурная зависимость скорости возгонки $K_в$ чистотой платины (*1*) и сплава ПлЗл5 (*2*)

платиновых металлов к возгонке в воздушной атмосфере и к растворению в расплаве в значительной степени оказывает влияние на возможное различие жаропрочности металлов и сплавов в этих средах (табл. 6.47).

Развитие процессов возгонки и растворения в расплаве стекла (по данным химического анализа) сопровождается снижением в платиновых сплавах концентрации Pd, Ir и Ru. После 100-ч нагрева в ненапряженном состоянии при 1400 °С на воздухе концентрация Pd в сплавах ПлПд25, ПлПд35, ПлПдРдРу25—10—1,5 и ПлПдРд35—13 понизилась соответственно на 1,0; 2,4; 1,8 и 2,5 %; концентрация Ru в сплаве



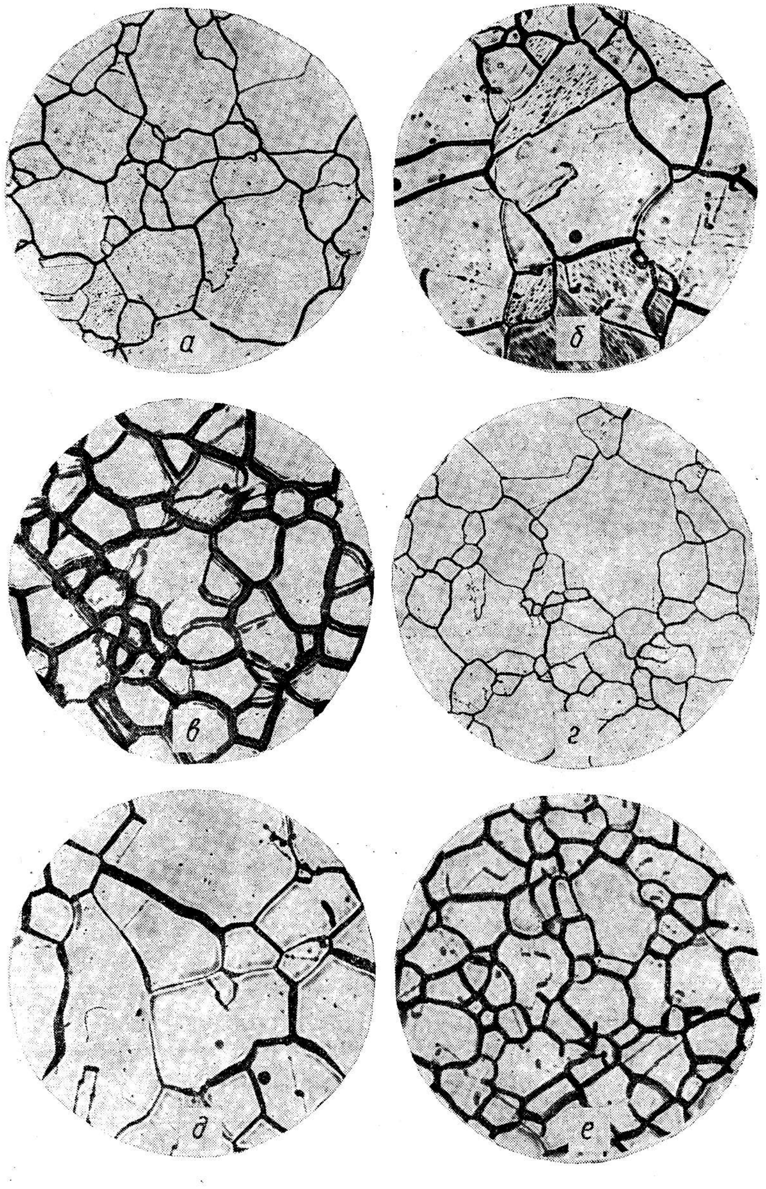



Рис. 638. Структура поверхности образцов сплавов ПлРд10 (*а, г*), ПлПдРд25—10 (*б, д*), ПлПдРдРу 25—10—1,5 (*в, е*) после 100-ч нагрева при 1400 °С на воздухе (*а, в, д*), в расплаве стекла (*б, г, е*). ×100

*ТАБЛИЦА 6.44*

**АТМОСФЕРНАЯ И СИЛИКАТНАЯ КОРРОЗИЯ Pt, Pd И ПЛАТИНОВЫХ СПЛАВОВ ПРИ 1400 °С, $\cdot 10^{-10}$ кг/(м²·с)**

| Металл или сплав | Скорость возгонки при | | Скорость растворения в расплаве стекла при | |
|---|---|---|---|---|
| | $\sigma=0$ | $\sigma_{нач}=5$ МПа | $\sigma=0$ | $\sigma_{нач}=5$ МПа |
| Pt | 0,8 | 36 | 0,4 | 4,3 |
| Pd | 4,6 | 192 | 6,0 | 16 |
| ПлРд10 | 0,4 | 2,5 | 0,08 | 0,32 |
| ПлПд25 | — | 1,7 | 1,00 | 5,40 |
| ПлПдРд25—10 | 0,4 | 4,2 | 0,80 | 7,80 |
| ПлПдРдРу25—10—1,5 | 4,4 | 7,2 | 1,60 | 5,40 |
| ПлПд35 | — | 2,8 | 1,80 | 7,90 |
| ПлПдРд35—13 | 0,9 | 5,6 | 1,80 | 13,60 |

Примечание. При испытании Pt и Pd $\sigma_{нач}=2$ МПа (скорость возгонки), $\sigma_{нач}=2{,}5$ МПа (скорость растворения); при испытании сплавов ПлПд25 и ПлПд35 $\sigma_{нач}=2{,}5$ МПа.

ПлПдРдРу25—10—1,5 — на 0,7 %, а концентрация Ir в сплаве Pt—Pd—Rh—Ir — на 0,5 %.

Возгонка, растворение в стекле и избирательное удаление из платиновых сплавов легирующих элементов — упрочнителей твердого раствора — ухудшает характеристики жаропрочности. Например, предварительный 100-ч нагрев в ненапряженном состоянии на воздухе при 1400 °С сплава ПлПдРдРу25—10—1,5 и сплава системы Pt—Pd—Rh—Ir, вызывая возгонку и уменьшение концентрации Ru и Ir, снижает время до разрушения при последующих испытаниях на ползучесть при 1300—1400 °С и $\sigma_{нач}=5$ МПа в 1,5—1,7 раза при одновременном уменьшении относительного удлинения на 20—50 % (табл. 6.48).

В связи с этим для практического использования платиновых сплавов, содержащих Pd, Ru и Ir, целесообразно ограничить развитие процессов возгонки и растворения в стекле и их влияние на жаропрочность и соответственно на стойкость сплавов при их длительной эксплуатации. С этой целью можно использовать качественно новое явление, заключающееся в том, что в условиях ползучести платиновых спла-

*ТАБЛИЦА 6.45*

**СИЛИКАТНАЯ КОРРОЗИЯ Pt И ЕЕ СПЛАВОВ С Au**

| Металл или сплав | τ, ч, при 1200 °С | Скорость растворения, $\cdot 10^{-12}$, кг/(м²·с) | Скорость растворения, $\cdot 10^{-12}$, кг/(м²·с), в стекле компонентов сплава | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | Pt | Au | Rh |
| Pt | 200 | 1,15 | 1,15 | — | — |
| ПлЗл5 | 200 | 2,14 | 0,99 | 1,15 | — |
| ПлРдЗл5—5 | 200 | 2,61 | 0,66 | 1,88 | 0,074 |
| ПлРдЗл5—5 | 400 | 1,46 | 0,56 | 0,86 | 0,041 |



*ТАБЛИЦА 6.46*

**МЕЖКРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ**

| Металл или сплав | $\tau_{отж}$, ч | Ширина растрава границ зерен | | |
|---|---|---|---|---|
| | | до нагрева | после нагрева до 1400 °С | |
| | | | в стекле | на воздухе |
| Pt | 35 | 0,18 | 0,40 | 0,39 |
| Pd | 35 | 0,31 | 3,9 | 2,5 |
| ПлРд10 | 100 | 0,25 | 0,56 | 0,70 |
| ПлПд25 | 70 | 0,32 | 0,73 | 0,55 |
| ПлПдРд25—10 | 100 | 0,30 | 1,26 | 0,79 |
| ПлПд35 | 70 | 0,33 | 0,92 | 0,68 |

Примечание. За исходное состояние (до нагрева) принято отожженное при 1400 °С, 2 ч.

вов их возгонка на воздухе и растворение в расплаве стекла ускоряются; это ускорение тем больше, чем меньше сопротивление сплава ползучести. Например, при 1400 °С растворение платины в расплаве

*ТАБЛИЦА 6.47*

**ХАРАКТЕРИСТИКА ЖАРОПРОЧНОСТИ Pt, Pd И ИХ СПЛАВА ПРИ 1400 °С И $\sigma_{нач}=2{,}5$ МПа**

| Металл или сплав | ε, %/ч | τ, ч | δ, % | Среда |
|---|---|---|---|---|
| Pt | 0,83 | 18 | 23 | Воздух |
| | 1,50 | 10 | 23 | Стекло |
| Pd | 0,57 | 31 | 27 | Воздух |
| | 0,72 | 16 | 19 | Стекло |
| ПлПд25 | 0,17 | 82 | 21 | Воздух |
| | 0,23 | 62 | 20 | Стекло |

стекла при ползучести возрастает на порядок, а жаропрочного сплава ПлРд10 — только в три раза. Скорость возгонки этих материалов при ползучести возрастает соответственно на два порядка и в шесть раз.

*ТАБЛИЦА 6.48*

**СВОЙСТВА ПЛАТИНОВЫХ СПЛАВОВ ПРИ $\sigma_{нач}=5$ МПа ДО И ПОСЛЕ 100-ч ВЫДЕРЖКИ НА ВОЗДУХЕ ПРИ 1400 °С**

| Сплав | $t_{исп}$, °С | До выдержки | | После выдержки | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | τ, ч | δ, % | τ, ч | δ, % |
| ПлПдРдРу25—10—1,5 | 1300 | 211 | 9,5 | 120 | 8,0 |
| Pt—Pd—Rh—Ir | 1300 | 142 | 19,0 | 95 | 13,0 |
| | 1400 | 55 | 20,0 | 34 | 16,5 |

ТАБЛИЦА 6.49

СВЯЗЬ СКОРОСТИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОРРОЗИИ (ПРИ 1400 °C) СО СКОРОСТЬЮ ПОЛЗУЧЕСТИ

| Сплав | На воздухе | | | | | | В расплаве стекла | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | ε, %/ч, при $\sigma_{нач}$ = 5 МПа | Скорость возгонки, $\cdot 10^{-11}$, кг/(м² · с), при | | Ускорение возгонки, % | | | ε, %/ч, при $\sigma_{нач}$ = 5 МПа | Скорость растворения, $\cdot 10^{-11}$, кг/(м² · с), при | | Ускорение растворения, % | | |
| | | $\sigma_{нач}=0$ | $\sigma_{нач}$ = 5 МПа | за счет напряжения | за счет легирования, $\sigma_{нач}=0$ | за счет легирования, $\sigma_{нач}$ = 5 МПа | | $\sigma_{нач}=0$ | $\sigma_{нач}$ = 5 МПа | за счет напряжения | за счет легирования, $\sigma_{нач}=0$ | за счет легирования, $\sigma_{нач}$ = 5 МПа |
| ПлРд10 | 0,2 | 4,8 | 25 | 525 | — | — | 0,3 | 0,8 | 3,2 | 300 | — | — |
| ПлПдРд25—10 | 0,8 | 3,8 | 42 | 1005 | —5[*1] | 68[*1] | 0,6 | 7,3 | 78 | 980 | 810[*1] | 2340[*1] |
| ПлПдРдРу25—10—1,5 | 0,2 | 27 | 60 | 122 | 610[*2] | 43[*2] | 0,2 | 16 | 54 | 240 | 119[*2] | —31[*2] |
| ПлПдРд35—13 | 0,5 | 7,0 | 56 | 700 | — | — | 0,5 | 18 | 135 | 650 | — | — |
| Сплав Pt—Pd—Rh—Ir | 0,4 | 9,0 | 62 | 590 | 28[*3] | 10[*3] | 0,4 | 20 | 110 | 450 | 10[*3] | —20[*3] |

[*1] Легирование сплава Pt—Rh 25 % Pd.
[*2] Легирование сплава Pt—Pd—Rh 1,5 % Ru.
[*3] Легирование сплава Pt—Pd—Rh 1,0 % Ir.

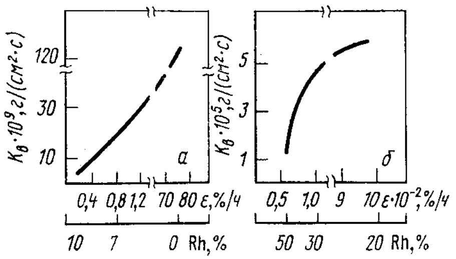



Рис. 6.39. Зависимость скорости возгонки $K_в$ сплавов Pt—Rh от их скорости ползучести при 1400 (*а*) и 1700 °C (*б*) и $\sigma_{нач}$ = 5 МПа

Одной из возможных причин ускорения возгонки на воздухе и растворения в расплаве стекла при ползучести может быть нарушение сплошности защитного оксидного слоя на поверхности. Следует также принять во внимание, что при 0,7—0,9 $T_{пл}$ может развиваться диффузионная ползучесть, сопровождающаяся повышением концентрации вакансий на поверхности и соответственно увеличением вероятности отрыва атомов от кристалла. Ускорение возгонки на воздухе и растворения в расплаве стекла при ползучести может быть также следствием повышения плотности дислокаций (выходы дислокаций на поверхность кристалла являются центрами испарения на воздухе и растворения в расплаве стекла).

На рис. 6.39 показано, что при 1400 и 1700 °C с уменьшением скорости ползучести двойных сплавов Pt—Rh скорость возгонки уменьшается. Это снижение скорости возгонки связано только с уменьшением скорости ползучести при увеличении концентрации Rh, так как сам Rh сравнительно мало изменяет показатели возгонки платиновых сплавов в ненапряженном состоянии.

Следовательно, уменьшая скорость ползучести платиновых сплавов за счет упрочняющего легирования, можно снизить развитие коррозии и повысить эксплуатационную стойкость.

Сопоставление данных по скорости ползучести платиновых сплавов с ускорением их возгонки на воздухе и растворения в расплаве стекла при ползучести (табл. 6.49) показывает, что при легировании платинового сплава новым компонентом, уменьшающим или увеличивающим скорость ползучести, соответственно уменьшается или увеличивается показатель ускорения возгонки и растворения в стекломассе при ползучести.

Таким образом, легирование платиновых сплавов Ru или Ir ведет к повышению их жаропрочности и одновременному снижению возгонки на воздухе и скорости растворения в расплаве стекла при ползучести.

## 6.10. Коррозионностойкие материалы

Применение благородных металлов и их сплавов в качестве материала для лабораторной посуды, принадлежностей и аппаратов для химической промышленности является традиционным. Еще в начале XIX века из платины изготавливали аппараты для выпаривания серной кислоты. Использование их в этих областях определяется высокой коррозионной стойкостью при комнатной и повышенных температурах, высокой температурой плавления, низким давлением пара, а также хорошей жаропрочностью и обрабатываемостью.

Области применения изделий на основе благородных металлов и условия их работы приведены ниже.

*Материалы на основе платины и ее сплавов:*

— посуда из платины для химического анализа (чашки, лодочки, тигли, трубки и т. д.); при этом не рекомендуется плавление или нагрев соединений As, B, P, Si, Pb, Sn, Zn, Sb, Se, Te, C, S, нагрев посуды на железных подставках; нельзя производить работу с расплавленными нитратами в присутствии щелочных гидроксидов или карбонатов, проводить опыты с царской водкой или смесями соляной кислоты и окисляющихся веществ, плавку на воздухе щелочей, щелочных оксидов или перекисей, или (в меньшей степени) щелочных гидроксидов, плавку с доступом воздуха цианидов или щелочных хлоридов при высоких температурах (около 1000 °C), длительный нагрев фосфорной кислоты [29]; для повышения формоустойчивости Pt легируют добавками Au, Rh или Ir [264], а также используют спеченный материал, который получают смешением порошка Pt и сотых долей процента тугоплавких оксидов ($ZrO_2$, $Cr_2O_3$);

— тигли из плакированных материалов (из окалино- и коррозионностойких сталей с внутренним платиновым покрытием) используют без нагрева выше 900 °C [264];

— тигли из платинооксидоспеченного материала, покрытые с обеих сторон платиной, используют в производстве стекла до 1100 °C [264];

— тигли из платины для производства оптического стекла при температурах 1100—1400 °C [29, 264];

— облицовка и плакировка платиной аппаратов, работающих под давлением (автоклавов) в условиях агрессивной среды при повышенных температурах [264, 822];

— сосуды из платины для компактирования радиоактивных отходов при температурах 1000—1200 °C [264];

— покрытия из платины циркония и его сплавов в атомных реакторах [38];

— фильеры для производства искусственных и синтетических волокон при 100—400 °C в 7 %-ном растворе NaOH и 10 %-ном растворе $H_2SO_4$ из сплавов Pt — 7,5 % Au, Pt — 25 % Pd, Pt — 10 % Rh, Au — 50 % Pt, Au — 30 % Pt [264, 821].

*Материалы на основе металлов платиновой группы:*

— тигли для выращивания синтетических кристаллов из расплавов щелочных и щелочноземельных галогенидов или оксидов для изготовления призм для ультрафиолетовой и инфракрасной спектроскопии, лазерной и мазерной техники; в зависимости от температуры плавления оксидов и вида процесса используют тигли из Pt,Rh, Ir или из сплава Pt—Ir [264, 822];

— реторты и трубы из палладия в аппаратах перегонки плавиковой кислоты [822];

— тигли из иридия для изучения химических реакций при температурах 2000—2300 °C [9];

— покрытия из родия и палладия в прецизионных приборах для измерения физических констант в агрессивных средах [9];

— тигли из сплава Pd—Ag для исследования легкоплавких силикатов при 1250 °C [29];

— лабораторная посуда из серебра в химическом анализе; при этом нельзя производить работу с концентрированными растворами, например бисульфата щелочи; с растворами солей аммония при 20 °C, щелочных цианидов при 20 °C и плавиковой кислоты при 100 °C при достаточном доступе воздуха, а также с расплавами щелочных цианидов; то же самое относится к действию галогенидов и элементарной серы [264];



— автоклавы, дистилляционные аппараты, баки из серебра для содержания агрессивных растворов, паров или газов в химической промышленности; для этой цели применяют как изделия из серебра, так и покрытия; применяют также серебро с добавками 0,15 % Ni для измельчения зерна или 5 % Cd для повышения хлорустойчивости; при рабочей температуре выше 200 °C применяют вкладываемые серебряные обкладки; если требуется высокая термопрочность серебра, то аппараты изготавливают из внутреннеокисленных серебряных материалов [264];

— трубопроводы, нагревательные и охлаждающие элементы — змеевики из серебра для химической аппаратуры, работающей в агрессивных средах [264]; для трубопроводов применяют также сплав Pallacid (Au—40 Ag—30 Pd), разработанный фирмой «Дегусса», который устойчив при доступе воздуха против действия концентрированной соляной кислоты [264];

— сосуды для хранения дистиллированной воды и бродильные чаны из серебра для приготовления фруктовых соков в пищевой промышленности [264];

— предохранительные мембраны из серебра в резервуарах высокого давления, содержащих агрессивные жидкости и газы при 120 °C [264]; применяют также платину при 450 °C, палладий или сплавы на основе золота (Au—30 Ag, Au—40 Ag—30 Pd) [264];

— пористые фильтры (дозиметры) из серебра для работы в условиях агрессивных жидкостей или газов [264]; применяют также платину и палладий [264].

## 6.11. Катализаторы

Благородные металлы являются основными, а в некоторых случаях единственными катализаторами многих важнейших промышленных процессов, включая производство высокооктанового бензина путем дегидрогенизации нафтенов, изомеризации и дегидроциклизации парафинов (риформинг), окисления аммиака при получении азотной кислоты, окисления этилена в оксид этилена, разнообразных процессов гидрирования в химической, нефтехимической, медицинской промышленности. Платина и палладий — основные компоненты катализаторов обезвреживания выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания, отходящих газов предприятий нефтепереработки и нефтехимии, некоторых химических производств. О масштабах использования благородных металлов для производства катализаторов можно судить по приведенным в табл. 6.50 данным [823] о промышленности США за 1978 г.

*ТАБЛИЦА 6.50*

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ В США В 1978 г.

| Процесс | Катализатор | Количество благородного металла, т/год |
|---|---|---|
| Обезвреживание выхлопных газов автомобилей | Pt; Pd | Pt12; Pd4 |
| Риформинг | Pt; Pt—Re | Pt3,4 |
| Окисление аммиака при производстве азотной кислоты | Pt—Rh; Pt—Rh—Pd | Pt1,6; Rh0,2; Pd0,1 |
| Окисление этилена в оксид этилена | Ag | Ag126 |
| Гидрирование | Pd; Pt | Pd4,3; Pt0,5 |

Цифры, приведенные в табл. 6.50, характеризуют только количество катализаторов, производимых в течение года для расширения производства, а также для восполнения потерь эксплуатируемых катализаторов и снижения их активности. Общие количества Pt, Pd, Rh и Ag в работающих катализаторах гораздо больше. Например, по оценкам [823] в процессах гидрирования в промышленности США в 1978 г. применяли катализаторы, на которые было использовано 43,5 т Pd и 5 т Pt. В подобных масштабах эти металлы используются как катализаторы и промышленностью других развитых стран. В меньших количествах для тех же целей применяют Ru, Ir, Au.

Использование благородных металлов в качестве катализаторов рентабельно, несмотря на их высокие цены, так как нет других материалов, обладающих такой же совокупностью каталитических свойств, химической устойчивостью, высокими температурами плавления и кипения.

В процессах дожигания вредных примесей и окисления аммиака платина и ее сплавы с палладием и родием месяцами сохраняют каталитическую активность и механическую прочность в кислородсодержащей среде при температурах до 1170 К. Катализаторы риформинга, содержащие платину, способствуют специфическим превращениям углеводородов при температурах до 720 К и не образуют объемных карбидов, что для других металлов приводит к потере каталитической активности. Серебро является единственным катализатором, позволяющим получать более 70 % оксида этилена в продуктах окисления этилена. Еще более высокая избирательность действия достигнута при гидрировании широкого круга соединений на палладиевых катализаторах. Например, углеводороды с двумя двойными связями (диолефины), которые вызывают осмоление бензина при хранении, могут быть на 99 % прогидрированы в моноолефины, что устраняет осмоление бензина.

Некоторые соединения палладия позволяют в растворе при температуре, близкой к комнатной, с высокими выходами получать ацетальдегид из этилена, винилацетат из этилена и уксусной кислоты, а последняя производится на родиевом катализаторе из метанола и оксида углерода с селективностью 99 %. Для сравнения следует отметить, что на других катализаторах, например кобальтовом, наряду с уксусной кислотой получается ряд побочных продуктов, что затрудняет ее очистку.

Для пара-ортопревращения водорода при температуре жидкого азота рутениевый катализатор в 60 раз более активен, чем оксиды железа или хрома, и позволяет работать с объемной скоростью порядка $10^6$ $ч^{-1}$, легко комбинируется с теплообменником [824].

Особенностью платиновых металлов является усиление их каталитического действия при совместном воздействии по сравнению с раздельным или последовательным использованием тех же катализаторов. Это явление, называемое синергизмом, наблюдается как для смесей двух катализаторов, так и для биметаллических катализаторов на одном носителе. Например, со смесью в соотношении 1 : 3 катализаторов рутений на активном угле и палладий на активном угле, содержавших 5 % металла, выход трансдиметилциклогексана при гидрировании о-ксилола при 298 К оказался в 2,5 раза выше, чем над одним рутениевым катализатором, хотя на палладиевом катализаторе при тех же условиях гидрирование вообще не происходило. Действие палладия было объяснено восстановлением на нем промежуточного продукта (1,2-диметилциклогексана), десорбирующегося с рутениевого катализатора [825]. Особенно эффективными являются добавки нескольких процентов платины или родия к палладиевым катализаторам гидрирования [826].



Подробные сведения о реакциях, катализируемых благородными металлами и их соединениями, появившиеся в мировой литературе с 1940 по 1969 г., представлены в справочнике [827].

### *Формы применения благородных металлов для катализаторов*

Известны следующие формы применения металлов:

1) массивный, компактный металл в виде сетки, фольги;

2) губчатый металл, полученный разложением соли соответствующего металла;

3) чернь, получаемая при действии восстановителей на соль металла;

4) коллоидные металлы, получаемые восстановлением солей в присутствии защитных коллоидов;

5) катализаторы на носителях;

6) сплавные скелетные катализаторы, получаемые выщелачиванием более активного компонента (Al, Mg и др.) из сплава.

*Массивные, компактные катализаторы* получают из металлов; они не требуют предварительной обработки, кроме очистки поверхности химическим путем или прокаливанием, и в таком виде их используют в ряде производств. Это сетки с большой поверхностью, которые используются в основном в реакциях окисления, в электросинтезе в качестве электродов.

В СССР разработан сплав для катализаторных сеток, содержащий Pt, Pd, Rh (ПлПдРд4—3,5), применяющийся наряду с известным сплавом ПлРд7,5.

Впервые Тенар в 1813 г. открыл каталитическое действие Pt, а также Ag и Au при разложении аммиака. Деви обнаружил каталитический эффект Pt при беспламенном горении углеводородов и на этой основе создал свою знаменитую «рудничную лампу Деви».

*Губчатая платина* была получена Волластоном в 1813 г. разложением $NH_4PtCl_6$. Доберейнер нашел, что губчатая платина катализирует взаимодействие $H_2$ и $O_2$ уже при комнатной температуре, и использовал это свойство для создания своего так называемого гидропневматического огнива.

В настоящее время губчатую платину получают разложением солей Pt или $H_2PtCl_6$ в токе водорода. Полученный рыхлый серый металл используют для катализирования реакций окисления, гидро- и дегидрогенизации. Активность ее ниже, чем Pt-черни, однако катализатор менее чувствителен к высокой температуре реакции.

*Платиновая чернь* — наиболее активный катализатор, хотя его активность существенно зависит от природы восстанавливаемой соли и от условий проведения реакции. Восстановление соли при получении катализатора проводится на холоду или при нагревании. Следует иметь в виду, что черни весьма чувствительны к нагреванию (спекаются и теряют активность). Сухое восстановление солей Pt, например, может быть осуществлено в токе водорода при нагревании, однако полученный этим способом катализатор обычно менее активен, чем при мокром способе получения. Мокрый способ состоит в восстановлении растворов солей Pt действием Zn, Mg, гидроксиламином, гидразингидратом, формальдегидом в щелочной среде. Последним методом, известным как метод Лёва, получают наиболее активный катализатор. Так, 50 г $H_2PtCl_6$ в 50 мл воды смешивают с 70 мл формалина и при охлаждении добавляют раствор 50 г NaOH в 50 мл воды. Хорошо промытый катализатор сушат в эксикаторе над серной кислотой. Pd-чернь получается действием на соли Pd этих же восстановителей, а также формиата натрия.

*Катализатор Адамса* — коричневый оксид платины — получается сплавлением $H_2PtCl_6$ с $NaNO_3$ при 500 °С. Массу выщелачивают водой и промывают. Катализатор особенно активен для реакций гидрогенизации. Аналогично получают Pd катализатор.

*Pt, Pd и Ru — катализаторы на носителях* получают пропиткой раствором соли носителя и восстановлением в токе водорода при нагревании или мокрым путем восстановлением формальдегидом в щелочной среде. В качестве носителей применяют $Al_2O_3$, уголь, алюмосиликаты, асбест.

По Зелинскому Pt и Pd, нанесенные на асбест, восстанавливают формалином в присутствии полуторного количества NaOH. Широко применяют катализаторы на угле. Катализатор получают пропиткой березового активированного угля раствором соли и востановлением в токе водорода при 100—150 °С. Особенно пригоден для стереоспецифического восстановления бензильных производных (гидрогенолиз С—С связи) катализатор $Pd(OH)_2$ на угле. Зелинский применял для гидрогенолиза С—Cl связи в циклических галоидпроизводных катализатор Pd/Zn, полученный осаждением Pd на Zn. В кислой среде Zn растворяется и служит источником водорода.

*Коллоидальные катализаторы* получаются восстановлением солей металлов в присутствии защитных коллоидов, препятствующих выпадению мелкораздробленных металлов в осадок. Мелкораздробленные металлы, так называемые катализаторы Бредига, полученные распылением металла в дуговом разряде — малостабильные катализаторы. В качестве защитных коллоидов используют растворы протальбината или лизальбината натрия, выделяемого из яичного белка (катализаторы Пааля), или раствор гуммиарабика (катализатор Скита). Активность катализатора зависит от способа получения и свойств защитного коллоида: чем стабильнее коллоид, тем менее активен катализатор.

*Скелетные катализаторы* были получены впервые Ренеем в 1924 г. путем выщелачивания сплавов каталитически активного металла с каталитически неактивным металлом, способным частично или полностью удаляться при обработке сплава растворами сильных электролитов. Это главным образом сплавы с Al, Mg, Zn. Сплавы получают обычно сплавлением компонентов или совместным электроосаждением на металлических или графитовых электродах.

Скелетные Pt, Pd, Rh получают выщелачиванием сплавов, содержащих свыше 50 % Al. Полученные катализаторы обладают высокой активностью в анодном окислении водорода и метанола. Скелетную Pt готовят также из сплавов с щелочными металлами. Расплавленный Li при 450 °С реагирует с Pt, образуя фазу Лавеса состава $LiPt_2$. С натрием взаимодействие протекает при 650 °С. После удаления щелочного металла гидролизом получают активный Pt-катализатор. Значительный интерес представляют бинарные скелетные катализаторы.

Металлические катализаторы, обработанные предварительно растворами хирального комплексообразующего органического соединения, например аминокислоты или оксикислоты, так называемого модификатора, приобретают способность проводить реакции, главным образом гидрогенизации С=С и С=О связей в прохиральных соединениях энантиоселективно, т. е. приводить к оптически активным продуктам (Р). Реакция протекает через образование хирального комплекса, находящегося на поверхности катализатора *K*, субстрата *S* и модификатора *M*:

$$MK \xrightarrow{S} [MKS] \rightarrow P.$$

Наиболее энантиоселективным катализатором оказался Ni с добавками благородных металлов VIII группы, модифицированный (+)-вин-



ТАБЛИЦА 6.51

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ХИРАЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

| Катализатор | Хиральный агент, модификатор | Условия реакции: давление водорода, МПа | Условия реакции: t, °С | Субстрат | Оптически активный продукт: название | Оптически активный продукт: оптический выход, % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Pd-чернь (или комплекс) | Фенилэтиламин | 0,1 | 20 | Азлактон | Фенилаланин | 40—100 |
| Pd-чернь (или комплекс) | » | 0,1 | 20 | Ацетофеноксим | Фенилэтиламин | 3,5 |
| (1 % Pd—Ni)/кизельгур | (+)-винная кислота | 5,5 | 110 | Метилацетоацетат | Метил-β-оксибутират | 90 |
| (1 % Ru—Ni)/кизельгур | То же | 5,5 | 110 | То же | То же | 90 |
| Ru скелетный | » | 10 | 80 | Этилацетоацетат | Этил-β-оксибутират | 5 |

ной кислотой. Гидрогенизация на таком катализаторе, например эфиров ацетоуксусной кислоты или ацетилацетона, протекает с высокой энантиоселективностью, близкой к 100 %. Благородные металлы в чистом виде, например Ru, уступают по энантиоселективности Ni и Cu-катализаторам, хотя и обнаруживают высокую общую активность в гидрировании С=О связи в кетоэфирах и β-дикетонах.

В восстановительном аминолизе азлактонов Pd-катализатор проявляет высокую энантиоселективность. Некоторые наиболее характерные данные приведены в табл. 6.51.

Применение металлических катализаторов в производстве многообразно.

Производство серной кислоты — окисление $SO_2$ в $SO_2$ — осуществляется путем применения тонкоизмельченной Pt, Pt/асбест или Pt, нанесенный на другие носители (силикагель, $MgSO_4$). Относительная активность катализаторов в окислении $SO_2$ убывает в ряду Pt>Ir>Pd.

Окисление аммиака осуществляется на Pt сетках или фольге. Окисление высших парафинов — на $OsO_4$.

В общем в реакциях окисления металлы VIII группы не находят широкого применения и в ряде случаев заменяются более дешевыми и активными катализаторами.

Гораздо большее значение благородные металлы VIII группы имеют в процессах гидрирования — дегидрирования.

Применение Pt, Pd и других металлов для дегидрогенизации циклических углеводородов (реакции, открытой Зелинским) позволило обогащать нефтяные фракции ароматическими углеводородами.

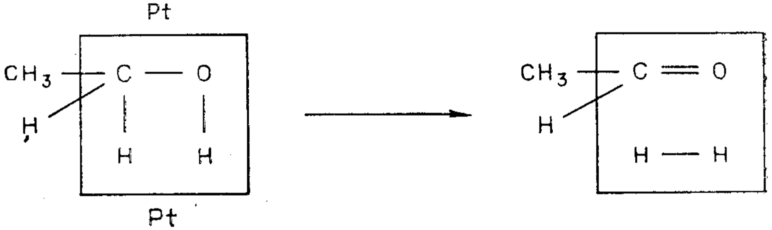
Зелинский открыл также, что Pt и Pd являются активными катализаторами гидрогенизации олефиновой связи и ароматических угле-

водородов при 150 °С в паровой и жидкой фазах. Повышение температуры до 250—300 °С усиливает обратный процесс — дегидрогенизацию. Реакция характеризуется тем, что сразу отщепляются три молекулы $H_2$, а молекула, например, циклогексана превращается в бензол. Оказалось, что этой реакции на Pt, Pd и других металлах VIII группы подвергаются только 6-членные цикланы, что позволило А. А. Баландину в рамках созданной им «мультиплетной теории катализа» сформулировать принципы структурного и энергетического соответствия в гетерогенном катализе.

По А. А. Баландину, каталитическая активность металлов VIII группы в гидро- и дегидрогенизации 6-членных циклических углеводородов связывается с геометрическими факторами — соответствием параметров кристаллической решетки металла межатомным расстояниям в реагирующей молекуле органического соединения. Наиболее наглядной моделью служит дегидрогенизация молекулы циклогексана, плоско располагающаяся на грани (111) кристалла Pt, содержащей 6 атомов металла. Только металлы с решеткой типа *A*1 и со следующими параметрами, нм, способны к этой реакции: Pt — 0,27746; Pd — 0,27511; Ir — 0,2714; Rh — 0,26901; Os — 0,26754; 0,27354; Ru — 0,26502; 0,27058.

Ag и Au имеют параметры кристаллической решетки, далеко превосходящие указанные, поэтому они не являются катализаторами превращения цикланов. Помимо геометрических, важны и энергетические факторы, связывающие каталитическую активность металлов с величинами энергий связей, например металл — углерод, металл — водород и металл — кислород в случае реакции органических молекул, содержащих реагирующие атомы: С, Н, и О.

Согласно А. А. Баландину между катализатором и реакцией существует и энергетическое соответствие. Например, для реакции дегидрогенизации этилового спирта на Pt




энергетический барьер *E* реакции изобразится секущей на так называемых вулканообразных кривых в координатах *E*—*q*, где *q* — адсорбционный потенциал катализатора, равный сумме энергий связей реагирующих атомов с катализатором: $q = Q_{Pt-C} + Q_{Pt-O} + 2Q_{Pt-H}$. Зная величины энергий связей, можно теоретически вычислить энергетический барьер реакции, а отсюда и энергию активации $\varepsilon = -3/4\,E$, и таким образом предсказать оптимальный катализатор для данной реакции. На основании этих данных теоретически рассчитывают, например, последовательность насыщения связей С=С, С=О, С=N, содержащихся в данной молекуле на Pt-, Pd-, Ru-металлических катализаторах. Большое число экспериментальных данных в области гидрогенизационного катализа на металлах подтверждает теоретические расчеты. Кроме того, на основе мультиплетной теории были предприняты исследования установить связь каталитической активности металлических катализаторов, учитывая характеристики объемных соединений, например теплоты сублимации металлов. Так, оказалось, что зависимость активности металлов в реакции гидрирования олефинов, разложения муравьиной кислоты и других реакциях от теплот сублимации описывается также «вулканообразной кривой».

Закономерности связи каталитической активности металлов с их электронным строением и энергетическими характеристиками промежуточных каталитических комплексов установлены для ряда каталитических систем.

Каталитическая активность металлов сопоставлена с их электронным строением, с недостроенностью *d*-электронной оболочки. Оказалось, что каталитическую активность в реакциях гидро- и дегидрогенизации проявляют металлы, содержащие 2—4 несвязанных электрона в заполняющихся *d*-подуровнях и 1—2 — в *s*-подуровнях: $Ru4d^7 5s^1$; $Rh4d^8 5s^1$; $Pd4d^{10} 5s^0 \rightleftharpoons 4d^9 5s^1$; $Os5d^6 6s^2$; $Ir5d^7 6s^2$; $Pt5d^9 6s^1$.

Увеличение *d*-вакансий в электронной оболочке металла должно повышать прочность адсорбционных связей, а следовательно, и каталитическую активность. Так, при гидрогенолизе этана каталитическая активность растет от Pd к Rh и Ru и от Pt к Ir и Os. В реакциях с участием водорода (гидрогенизация, дейтерообмен) удельная каталитическая активность растет с заполнением *d*-подуровня, достигая максимума при почти полном заполнении, а затем резко падает. Например, при добавлении в бинарных сплавах Ag или Au к Pt, Pd постепенно заполняются *d*-подуровни и при содержании 60 % Ag (Au) каталитическая активность становится минимальной.

Теоретически наиболее обоснованным методом, подтверждающим прямое участие *d*-электронов, должен быть катализ на сплавах металлов VIII группы с металлами I группы: Ag, Au (и Cu). Эти металлы образуют твердые растворы без существенного изменения параметров кристаллической решетки, поэтому изменение каталитической активности при введении, например, Ag в Pd можно отнести целиком за счет заполнения *d*-подуровня в Pd. В ряде случаев наблюдаемая зависимость каталитической активности от состава сплава отвечает теоретически ожидаемой. Так, при реакциях на Pd—Ag сплавах, включающих водород, энергия активации остается постоянной, резко увеличиваясь при достижении содержания Ag, отвечающего заполнению *d*-подуровня в Pd. Однако в некоторых случаях, например при гидрогенизации ацетилена, такой связи не прослеживается.

*Мембранные катализаторы*

*Типы мембранных катализаторов.* Мембранный катализатор отличается от других катализаторов тем, что сочетает каталитическую активность с избирательной проницаемостью для одного из участников ускоряемой реакции. Например, реакции с присоединением водорода (гидрирование, гидродеалкилирование и др.) могут быть проведены с более высокой скоростью и селективностью за счет подачи водорода не в смеси с другим реагентом, а через мембранный катализатор. Реакции с выделением водорода (дегидрирование, дегидроциклизация и др.) ускоряются благодаря удалению образующегося водорода через катализатор. Проницаемыми для водорода мембранными катализаторами являются палладий и некоторые сплавы на его основе*[1]. Мембранным катализатором, проницаемым для кислорода, может служить серебро, каталитически активное в отношении реакций окисления.

Мембранные катализаторы делятся на два типа, к одному из которых принадлежат вещества, обладающие как избирательной газопроницаемостью, так и каталитической активностью. Другой тип мембранных катализаторов составляют системы, в которых функцию избирательной газопроницаемости выполняет один компонент, а каталитиче-

*[1] Пат. № 4132660 (США), 1979.

скую активность обеспечивает другой компонент [829]. В более общем случае [830] используется третий компонент, являющийся механически прочным каркасом этой системы. Мембранные катализаторы, состоящие из нескольких слоев, называют композитными. К композитным мембранным катализаторам принадлежат: трехслойная система (металлокерамический лист, слой кремнийорганического полимера, пленка палладия или сплава на его основе*[1], пятислойная система (с обеих поверхностей находятся пленки палладия или его сплава, нанесенные на слои полимера, покрывающие металлокерамический лист).

Композитные мембранные катализаторы, проницаемые для водорода, содержат в сотни раз меньше благородного металла на единицу поверхности, чем мембранные катализаторы в виде фольги из палладиевого сплава, и имеют более высокую механическую прочность. Но однослойные мембранные катализаторы в виде фольги или трубки более термостойки, устойчивы в химически агрессивных средах и менее сложны в изготовлении.

В табл. 6.52 указаны реакции, осуществленные на проницаемых для водорода катализаторах из палладия и его сплавов, чаще всего в виде фольги или тонкостенных трубок.

Композитный мембранный катализатор, проницаемый для водорода*[1], был приготовлен из медного или никелевого металлокерамического листа толщиной 0,2—1,0 мм, покрытого слоем полимера на основе полидиметилсилоксанового каучука толщиной 0,2—0,5 мм, который вулканизировали при 293 К в течение 2 сут. После 4-ч вакуумирования при 343 К на слой полимера в вакууме возгоняли пленку палладия или сплава палладия эффективной толщиной 0,01—0,1 мкм. Лист катализатора разделял реактор из нержавеющей стали на две камеры. В камеру, к которой был обращен металлокерамический лист, подавали водород, а в камеру с пленкой палладия или палладиевого сплава — пары гидрируемого вещества, например циклопентадиена при температурах 366—423 К. Достигалось полное превращение циклопентадиена в смесь из 92 % циклопентена (мономера синтетического каучука) и 8 % циклопентана. Аналогичные результаты были получены [858] на мембранном катализаторе в виде фольги из палладиевого сплава, содержавшей на единицу поверхности в 100 раз больше драгоценных металлов, чем композитный мембранный катализатор.

*Зависимость каталитических свойств сплавов на основе палладия от их состава и термообработки.* Бинарные сплавы Pd с Ni, Rh, Ru, Ag, Pt, полученные в вакуумной дуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом, после отжига в вакууме при 1273 К и проката в фольгу толщиной 0,1 мм испытывали на каталитическую активность в отношении дегидрирования циклогексана [29, 828, 850]. С увеличением содержания второго компонента каталитическая активность всех упомянутых сплавов, кроме сплавов с Ag, проходит через максимум. Более активными, чем Pd, оказались, в частности, сплавы с 5—6 % (по массе) Ni и 6—9 % (по массе) Ru, а сплавы Pd—Ag — менее активными, чем Pd. Ниже даны для некоторых из этих сплавов температуры, соответствующие 33 %-ной глубине дегидрирования циклогексана:

| Состав катализатора, % (по массе) | *T*, К | Состав катализатора, % (по массе) | *T*, К | Состав катализатора, % (по массе) | *T*, К |
|---|---|---|---|---|---|
| Pd | 593 | Pd—0,1Pt | 630 | Pd—20Ag | 630 |
| Pd—5Ni | 528 | Pd—0,5Pt | 545 | Pd—40Ag | 695 |
| Pd—10Ni | 620 | Pd—1,5Pt | 555 | Pd—50Ag | 705 |

*[1] Пат. № 4132660 (США), 1979.



ТАБЛИЦА 6.52

МЕМБРАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ИЗ ПАЛЛАДИЯ И СПЛАВОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

| Состав катализатора, % (по массе) | Реакция | Температура реакции, К | Литература |
|---|---|---|---|
| Pd | Гидрирование этилена | 423 | [828] |
| Pd | Гидрирование хинона | 375 | [832] |
| Pd | $H_2$-$D_2$-обмен, гидрирование этилена | 423—573 | [833] |
| Pd | Гидрирование этилена | 293—448 | [834] |
| Pd—35Ag | То же | 327 | [835] |
| Pd | Гидрирование ацетилена | 373—413 | [836] |
| Pd—23Ag * | Гидрирование циклогексена | 343—473 | [837] |
| Pd—25Ag | Сопряжение дегидрирования этана и окисления водорода | 725 | *1 |
| Pd, Pd—5Ni, Pd—10Ni, Pd—20Ag, Pd—40Ag, Pd—50Ag | Дегидрирование циклогексана | 473—760 | [828] |
| Pd—23Ag | Дегидрирование циклогексана в циклогексен | 398 | [838] |
| Pd—5,5Ni | Дегидрирование 2-метилбутена-1 | 402—560 | [839] |
| Pd—10Rh | То же | 413—758 | [839] |
| Pd—5,5Ni | Дегидроциклизация н-гексана, н-гептана и н-октана | 700—860 | [840] |
| Pd—10Rh | Дегидроциклизация н-гептана | 673—820 | [840] |
| Pd—23Ag; Pd—60Au | Изомеризация бутена-1 и трансбутена-2 | 573—603 | [841] |
| Pd | Сопряжение дегидрирования циклогексана и деметилирования о-ксилола | 703 | [842] |
| Pd; Pd—20Ag | Сопряжение дегидрирования трансбутена-2 с гидродеметилированием толуола или с гидрированием бензола | 653—713 | [843] |
| Pd—25Ag | Гидрирование изопрена в 2-метилбутен-1, гексадиена-2,4 и гексадиена-1,5 в гексен, стирола в этилбензол, акролеина в пропионовый альдегид, метилвинилкетона в метилэтилкетон | 523 | [844] |
| Pd—25Ag | Дегидрирование циклогексанола с образованием циклогексанона и фенола | 625 | [844] |

| Состав катализатора, % (по массе) | Реакция | Температура реакции, К | Литература |
|---|---|---|---|
| Pd—5,5Ni; Pd—10Rh | Гидродеалкилирование толуола | 743—870 | [29] |
| Pd—23Ag ** | Гидрирование бутена-1 и циклогексена | 383 | [845] |
| Pd—5,5Ni; Pd—10Rh; Pd—10Ru | Дегидрирование изопентана в изопрен и изопентен | 743—870 | *2 |
| Pd—25Ag | Дегидрирование н-бутана преимущественно в бутен-1 и изобутана в изобутен | 603 | *3 |
| Pd—5,5Ni | Гидродеалкилирование этилбензола с образованием толуола и бензола | 800—870 | [846] |
| Pd—5Ru | Дегидроциклизация н-гексана | 608—848 | [847] |
| Pd—5Ni; Pd—5; 15Mo; Pd—5Re | Гидродеалкилирование α- и β-метилнафталинов, 1,3-; 1,4-; 1,5-; 1,6-; 2,3-; 2,6-диметилнафталинов | 733—873 | [848] |
| Pd—25Ag | Гидрирование бутадиена-1,3 и бутена-1 в бутан, метилметакрилата в метилизобутират, ди-трет.-бутилэтилена в ди-трет.-бутилэтан | 298—573 | [849] |
| Pd—Ru (4,5; 5; 6; 7; 7,5; 8,5; 9) | Дегидрирование циклогексана | 623 | [850, 851] |
| Pd—5,9Ni | Гидрирование бензола в циклогексан и циклогексен | 373—473 | [852, 853] |
| Pd; Pd—10Ru | Гидрирование хинона | 403 | [853] |
| Pd—5,9Ni | Сопряжение дегидроциклизации ундекана с гидродеметилированием диметилнафталина | 860 | [854] |
| Pd—6Ni | Дегидрирование изоамиленов | 600—753 | [855] |
| Pd—2Al | Перемещение двойной связи в пентене-1 | 508—608 | [856] |
| Pd—15Mo | Дегидроциклизация н-гексана | 700—788 | [856] |
| Pd—5Re | Дегидроциклизация н-гептана | 822—878 | [856] |
| Pd—Rh (7; 10; 15; 20) | Дегидрирование циклогексана | 400—780 | [857] |
| Pd—2Mo | Гидродеалкилирование толуола | 753—859 | *4, 5 |
| Pd—Ru (4,36; 9,78) | Гидрирование циклопентадиена | 300—395 | [858] |





| Состав катализатора, % (по массе) | Реакция | Температура реакции, К | Литература |
|---|---|---|---|
| Pd—Rh (2; 5) | Гидрирование циклопентадиена | 371—511 | [858] |
| Pd—5Ni | Гидрирование фурана, 2,3-дигидрофурана и сильвана | 325—573 | [859, 860] |
| Pd—5Ni | Гидрирование фурфурола | 373—523 | [861] |
| Pd—5,9Ni | Сопряжение дегидрогенизации изоамиленов с гидродеметилированием толуола или окислением водорода | 723 | [862] |
| Pd—5W—1Ru | Дегидрирование 2-метилбутена-1 | 573—771 | *5 |
| Pd—5W—1Ru | Дегидроциклизация н-гептана | 723—863 | *5 |
| Pd—5Re | Дегидроциклизация н-гептана и н-октана | 773—873 | *5 |
| Pd—W (5; 10; 15) | Дегидрирование 2-метилбутена-1 | 818 | *5 |
| Pd—10Rh | Гидродеалкилирование толуола и о-ксилола | 758—823 | *6 |
| Pd—5Ni | Гидрирование фурфурилового спирта | 373—500 | [863] |
| Pd—5,5Ni | Гидрирование 2-метилнафтохинона-1,4 в растворе уксусного ангидрида с этерификацией образующегося 2-метилнафтогидрохинона-1,4 в 2-метил-1,4-диацетоксинафталин | 405—408 | [864] |
| Pd—2; 15Mo | Гидрирование бензола | 370—518 | *7 |
| Pd—4,36Ru | Гидрирование циклооктадиена-1,5 | 303—339 | *8 |
| Pd—Ru (2; 5; 10) | Дегидрирование циклогексана | 603—713 | *9 |
| Pd—5Ru | Дегидроциклизация н-гексана | 738—848 | *9 |
| Pd—5Ti; Pd—7; 15Rh | Дегидрирование циклогександиола-1,2 | 503—773 | [865] |
| Pd—Cu (37; 39; 42) | То же | 523—673 | [866] |
| Pd—5,9Ni ** | Дегидрирование и гидрирование циклогексена | 433—574 | [867] |
| Pd | Гидрирование бутадиена | 323—373 | [868] |
| Pd—5,5NiPd—Ru (6; 8; 10) | Дегидрирование изопропилового спирта | 473 | [869] |
| Pd—10Ru | Сопряжение дегидрирования изопропилового спирта и гидрирования циклопентадиена | 493 | [870] |

| Состав катализатора, % (по массе) | Реакция | Температура реакции, К | Литература |
|---|---|---|---|
| Pd—10Ru; Pd—Rh (2; 5; 10) | Дегидрирование циклогексана | 623 | [871, 872] |
| Pd—5,9Ni | Гидрирование ацетилена | 373—453 | [873] |
| Pd—5,9Ni | Гидрирование этилена | 293—463 | [874] |
| Pd—9,8Ru | Гидрирование циклопентадиена | 343—393 | [875] |
| Pd—Ru (6; 10) | Гидрирование нитробензола | 303—473 | [876] |
| Pd—15Rh | Гидрирование нафталина в тетралин | 353—423 | [877] |
| Pd | Гидрирование этилена | 373 | [878] |

* На реакционную поверхность нанесен слой золота.
** На гидрирующую поверхность нанесен слой золота толщиной 25 мкм.
*[1] Пат. № 3290406 (США), 1967; *[2] Пат. № 3562346 (США), 1971; *[3] Пат. № 3702876 (США), 1971; *[4] Пат. № 3799889 (США), 1974; *[5] Пат. № 3865891 (США), 1975; *[6] Пат. № 3876555 (США), 1975; *[7] Пат. № 3931345 (США), 1976; *[8] Пат. № 3949011 (США), 1976; *[9] Пат. № 4026958 (США), 1977.

Каталитическая активность тем выше, чем ниже указанная температура. Каталитическая активность сплавов Pd—Ru и Pd—Rh увеличивается после термообработки на воздухе при 923 К, а затем в водороде при 523 К по сравнению с аналогичными обработками при 523 К. Электронно-микроскопическим исследованием выявлено увеличение шероховатости поверхности сплавов после высокотемпературной обработки. Изучение состава поверхностного слоя толщиной 200—500 нм фольги из сплава Pd—Ru и Pd—Rh методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии позволило установить [871, 872, 879], что при обработке на воздухе при 673—773 К возникают оксиды металлов, но соотношение концентраций металлов в поверхностном слое остается близким к среднему по объему сплава. Последнее имело место и после 14-ч обработки сплавов парами бензола при 623 К. Но если при той же температуре сплав контактирует с парами циклогексана, который подвергается дегидрированию, то поверхностный слой сплава постепенно обогащается Ru или Rh. Для сплава Pd—5 Pd за 21 ч контакта с парами циклогексана содержание Rh в поверхностном слое достигло 29 % (по массе) и при этом превращение циклогексана в бензол постепенно возросло до 96 %.

Выдерживание палладия или его сплава в инертном газе при температуре 973 К и быстрое охлаждение (закалка) повышают каталитическую активность для ряда реакций [29]. На незакаленной фольге из сплава Pd—5 Ni выход бензола при гидродеметилировании толуола при 841 К был равен 13 %, а после закалки фольги увеличился до 36 %. На фольге из сплава Pd—10 Rh при 783 К выход ароматических углеводородов при дегидроциклизации н-гептана возрос от 29 до 69 % в результате закалки катализатора. Это позволяет повысить эффективность мембранных катализаторов в виде фольги или тонкостенных трубок из палладиевых сплавов.

*Преимущества гидрогенизации водородом, поступающим через мембранный катализатор по сравнению с подачей его вместе с гидрируемым веществом.* При обычно используемом в промышленности способе подачи водорода в смеси с гидрируемым соединением эти два вещества конкурируют при адсорбции на поверхности катализатора, что уменьшает скорость реакции. Такой способ подачи водорода не позволяет поддерживать на всей длине слоя катализатора постоянную и низкую концентрацию адсорбированного водорода, что необходимо для получения ценных продуктов неполного гидрирования, которые термодинамически неустойчивы в присутствии избытка водорода. Для гидрирования в жидкой фазе скорость поступления водорода к поверхности катализатора определяется его растворимостью и коэффициентом диффузии в жидкости.



Все эти ограничения снимаются при подаче водорода через мембранный катализатор, вдоль другой поверхности которого поступает гидрируемое вещество [829]. Концентрация водорода на гидрирующей поверхности мембранного катализатора может регулироваться в известных пределах независимо от концентрации гидрируемого вещества путем изменения парциального давления водорода в зоне его подачи. При этих условиях в зоне гидрирования равновесие газообразного и адсорбированного вещества не устанавливается. Например, при одинаковом давлении водорода в зоне гидрирования бензола на внешней поверхности трубки из сплава Pd—5,9 Ni скорость гидрирования оказалась разной при подаче водорода с парами бензола и через стенку трубки [852]. Поддержание низкой концентрации адсорбированного водорода на всей поверхности мембранного катализатора дает возможность остановить гидрирование на стадии получения продукта неполного гидрирования. На трубке из того же сплава ацетилен гидрируется в этилен без образования продукта полного гидрирования — этана [873]. При переносе водорода через фольгу из сплава Pd—9,8 Ru гидрирование циклопентадиена в циклопентен идет с вдвое меньшим выходом продукта полного гидрирования (циклопентана), чем при подаче водорода в смеси с углеводородом [880]. Повышение селективности является одним из важнейших технико-экономических преимуществ мембранных катализаторов гидрогенизации перед обычными.

Скорость переноса водорода через мембранные катализаторы из палладиевых сплавов в сотни раз выше, чем через воду или органические жидкости, в среде которых ведется гидрирование во многих процессах производства витаминов, лекарств, химических реактивов. Это обусловлено тем, что растворимость водорода в палладии и его сплавах в $10^4$—$10^5$ раз больше, чем в жидкостях, а коэффициент диффузии — только в 100 раз меньше.

Производительность единицы поверхности палладиевого сплава, через который на поверхность выступает водород в высокоактивном атомарном состоянии, выше производительности, наблюдаемой при подаче на тот же сплав смеси гидрируемого вещества с водородом. Выход циклопентена при гидрировании циклопентадиена на фольге из сплава Pd—10 Ru на 10 % увеличивается при переходе к подаче водорода через катализатор [870].

*Повышение выхода и селективности реакций с выделением водорода за счет его удаления через мембранный катализатор.* Многие промышленно важные реакции идут с выделением водорода, повышение давление которого уменьшает скорость процесса и вызывает вредные побочные реакции. Удаление водорода, образующегося при дегидрировании изоамиленов, через мембранный катализатор из сплава Pd—5,9 Ni позволяет в полтора раза увеличить выход мономера синтетического каучука — изопрена по сравнению с достигаемым на лучших промышленных катализаторах при более высокой температуре. На мембранном катализаторе не обнаружены побочные продукты (пиперилен, цикло-

пентадиен), образующиеся на промышленном катализаторе. Эти результаты были воспроизведены в укрупненных реакторах с мембранными катализаторами на Стерлитамакском опытно-промышленном нефтехимическом заводе [855].

Пирокатехин в настоящее время получают с выходом 80 % дегидрированием циклогександиола-1,2, который при этом частично превращается в побочный продукт — фенол. На мембранном катализаторе из сплава Pd—15 Rh выход пирокатехина составляет 95 % и фенола не образуется.

Преимущества мембранных катализаторов перед обычными в реакциях с выделением водорода обусловлены тем, что отщепляемые от реагирующих молекул атомы водорода могут сразу проникать в палладиевый сплав. Так как концентрация водорода у другой поверхности мембранного катализатора поддерживается низкой путем подачи газа-носителя, то происходит перенос атомарного водорода из зоны реакции его образования. Таким образом устраняются термодинамические и кинетические ограничения реакции с выделением водорода и подавляются побочные процессы, для которых необходима определенная концентрация водорода на поверхности катализатора.

*Явление сопряжения реакций на мембранном катализаторе.* Указанные в двух предыдущих разделах преимущества мембранных катализаторов усиливаются при одновременном проведении на одной поверхности мембранного катализатора реакции с выделением водорода, а на другой — реакции с его присоединением. Такое сопряжение реакций на мембранном катализаторе было обнаружено и описано в работе[1], а также в работе [843]. От известного ранее сопряжения реакций дегидрирования и гидрирования, идущих в одной фазе, сопряжение реакций на мембранных катализаторах выгодно отличается тем, что не образуется смесь из всех компонентов обеих реакций.

На мембранном катализаторе осуществляются следующие виды сопряжения [829, 881]:

1. Энергетическое — за счет переноса тепла экзотермической реакции присоединения водорода через обладающий высокой теплопроводностью катализатор к его поверхности, на которой осуществляется эндотермическая реакция с отщеплением водорода.

2. Термодинамическое — увеличение глубины протекания как реакции с выделением водорода, так и реакции с присоединением водорода в результате переноса образующегося при первой реакции водорода через мембранный катализатор в зону протекания второй реакции. Реакцию, не идущую самопроизвольно ($\Delta G_1^0 > 0$), можно осуществить за счет убыли энергии Гиббса другой реакции ($\Delta G_2^0 < 0$) при условии $|\Delta G_2^0| > |\Delta G_1^0|$.

3. Кинетическое — за счет переноса общего компонента обеих реакций через мембранный катализатор в активном (атомарном) состоянии.

Экспериментальные доказательства эффективности сопряжения реакций на мембранных катализаторах были получены для нескольких пар реакций. На внешней поверхности палладиевой трубки при гидрировании бензола водородом, образующимся на внутренней поверхности в результате дегидрирования трансбутена-2 в бутадиен, получено [843] последнего в 2 тыс. раз больше с единицы поверхности, чем для промышленного катализатора К-16 [882], и без образования побочных продуктов.

При сопряжении дегидрирования изопропанола с гидрированием

[1] Пат. 3290406 (США), 1966.



циклопентадиена степень превращения изопропанола достигает 39 % против 20 % без сопряжения, выход циклопентена 95 % против 72 % без сопряжения. Из зоны дегидрирования изопропанола при сопряжении удаляется 49 % от количества выделившегося водорода, а при продувании инертного газа вдоль другой поверхности мембранного катализатора — только 20 % [870]. Это характеризует эффективность проведения обеих реакций, как и повышение селективности получения циклопентена — продукта неполного гидрирования циклопентадиена.

Для осуществления сопряжения реакций на мембранных катализаторах разработаны конструкции реакторов[1], которые отличаются от аппаратов для выделения водорода из газовых смесей диффузией через палладиевые сплавы тем, что обеспечен проток реагентов без застойных зон по обе стороны катализатора, объемы этих двух зон соизмеримы и свободны от деталей, на поверхности которых могут происходить нежелательные побочные процессы.

От реакторов с гранулированным катализатором реакторы с мембранным катализатором выгодно отличаются постоянством во времени газодинамического сопротивления, так как не происходит изменения формы или усадки гранул. Механическому износу мембранный катализатор в виде фольги или трубки подвержен гораздо меньше, чем палладиевые катализаторы на носителях (активный уголь, оксид алюминия и др.). Поэтому при переходе к мембранным катализаторам потери благородного металла сократятся и будут устранены загрязнения продуктов мельчайшими частицами активного угля или другого носителя.

Кроме отмеченных выше преимуществ мембранных катализаторов из палладиевых сплавов, следует указать их устойчивость ко многим химически агрессивным средам, в том числе к уксусному ангидриду. На этом основано объединение в одну стадию и проведение в одном реакторе двух процессов: гидрирования, например 2-метилнафтохинона-1,4 в соответствующий гидрохинон, и его ацетилирования уксусным ангидридом, который служит растворителем исходного вещества, с образованием витамина $K_4$ [864]. В настоящее время эти две стадии проводятся в разных аппаратах, причем гидрирование осуществляется в автоклаве. Использование мембранного катализатора в виде трубки из палладиевого сплава позволяет отказаться от аппаратуры высокого давления и трудоемкого отфильтровывания дисперсного катализатора от продуктов реакции гидрирования. Все это обеспечивает не только удешевление производства, но и повышение чистоты получаемого витамина $K_4$.

Высокая селективность мембранных катализаторов и их устойчивость к износу позволяют использовать их при создании безотходных технологических процессов.

## 6.12. Сплавы для стоматологии

### *Классификация и требования*

Сплавы с благородными металлами, применяющиеся в ортопедической стоматологии, классифицируются в зависимости от назначения по группам:

1. Для отливки зубных протезов и деталей.
2. Для штамповки коронок и других деталей.
3. Для зубных протезов с керамическими покрытиями.
4. Для различных промежуточных назначений.

[1] Пат. № 3779711 (США), 1973; Пат. № 3849076 (США), 1974; Пат. № 4014657 (США), 1977.

К группе 4 здесь отнесены сплавы, по химическому составу входящие в группы 1, 2, 3, предназначенные для изготовления замковых креплений, штифтов, бюгельных протезов, пломбировочных вкладок и др.

*Сплавы для отливки зубных протезов.* К этим сплавам предъявляются следующие требования: жидкотекучесть и малый коэффициент усадки при кристаллизации; высокие прочностные свойства и износоустойчивость; минимальная разница электрических потенциалов с материалами других элементов зубного протеза и биологическая совместимость с тканями полости рта; минимальное содержание примесей неблагородных металлов.

*Типы литейных сплавов*

Литейные сплавы золота для зубоврачебной техники подразделяют на четыре типа в соответствии с их твердостью или механической прочностью. Сплавы типа 1 являются относительно мягкими, однофазными, не упрочняемыми термической обработкой и используемыми при минимальных напряжениях.

Сплавы типа 2 более твердые, используются для рабочих прокладок среднего сечения, в то время как материалы типа 3 применяют для высоконапряженных коронок и мостов. Экстратвердые золотые сплавы типа 4 пригодны для реставраторов и применяются для тонких вставок, которые должны противостоять высоким нагрузкам.

Литейные сплавы — это в основном сплавы системы Au—Ag—Cu с добавками Pd, Pt, состав которых, % (по массе, приведен ниже [883]:

| Тип сплава | Au | Ag | Cu | Pd | Pt | Zn |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 80,2—95,8 | 2,4—12,0 | 1,6—6,2 | 0—3,6 | 0—1,0 | 0—1,2 |
| 2 | 73,0—83,0 | 6,9—14,6 | 5,8—10,5 | 0—5,6 | 0—4,2 | 0—1,4 |
| 3 | 71,0—79,8 | 5,2—13,4 | 7,1—12,6 | 0—6,5 | 0—7,5 | 0—2,0 |
| 4 | 62,4—71,9 | 8,0—17,4 | 8,6—15,4 | 0—10,1 | 0,2—8,2 | 0—2,7 |

Механические свойства литейных сплавов:

| Тип | Состояние | $\sigma_в$, МПа | δ, % | HB, МПа |
|---|---|---|---|---|
| 1 | Мягкое | 208—310 | 20—35 | 450—700 |
| 2 | » | 310—380 | 20—35 | 800—900 |
| 3 | Мягкое, упрочненное | 330—395<br>410—565 | 20—25<br>6—20 | 950—1150<br>1150—1650 |
| 4 | То же | 410—520<br>690—830 | 4—25<br>1—6 | 1300—1600<br>2100—2350 |

Известны сплавы, содержащие до 50 % Au. Эти сплавы, используемые для изготовления коронок и мостов, можно разделить на две группы: содержащие менее 10 % Au и 20—30 % Pd, 50—70 % Ag, Cu и Zn; содержащие 50 % Au и 5—10 % Pd, а также добавки Ag, Cu и Zn.

Среди литейных сплавов белого золота выделяют три типа сплавов: твердый и два особо твердых. Состав литейных сплавов белого золота, % (по массе), приведен ниже [3]:

| Тип сплава | Au | Ag | Cu | Pd | Pt | Zn |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Твердый . . . . | 65—70 | 7—12 | 6—10 | 10—12 | 4(max) | 1—2 |
| Особо твердый . . | 60—65 | 10—15 | 9—12 | 6—10 | 4—8 | 1—2 |
| То же . . . . . | 28—30 | 25—30 | 20—25 | 15—20 | 3—7 | 0,5—1,5 |



Механические свойства литейных сплавов белого золота:

| Тип сплава | HB, МПа | $\sigma_в$, МПа |
|---|---|---|
| Твердый | 1050-1165/1200-1700 | 350-400/420-530 |
| Особо твердый | 1300-1800/2250-2600 | 460-530/770-840 |
| То же | 1600-1800/2200-2800 | 580-610/810-910 |

*Продолжение*

| Тип сплава | $\sigma_{0,1}$, МПа | δ, % |
|---|---|---|
| Твердый | 170-210/200-320 | 9-18/2-12 |
| Особо твердый | 280-320/530-580 | 9-15/1-3 |
| То же | 350-390/460-700 | 9-12/2-3 |

Примечание. В числителе — значения после закалки, в знаменателе — после закалки и старения.

В СССР используют сплавы марки ЗлСрМ900—40 и Пд 190 (Ag—19 % Pd—0,7 % Cd, 1,2 % Zn), обладающие высокой пластичностью. Их поставляют в виде дисков и используют для изготовления штампованных деталей. Свойства этих сплавов приведены ниже:

| Сплав | $d\cdot10^{-3}$, кг/м³ | $t_{пл}$, °С | $\sigma_в$, МПа | HV, МПа | δ, % |
|---|---|---|---|---|---|
| ЗлСрМ900—40 | 17,5 | 963—995 | 300/570 | 860/1820 | 27/13 |
| Пд190 . . . | 10,6 | 1040—1100 | — | 780/1630 | — |

Примечание. В числителе — в отожженном, в знаменателе — в деформированном состоянии.

*Сплавы для штамповки*

К сплавам для изготовления штампованных деталей зубных протезов предъявляются в основном те же требования, что и к литейным сплавам. Близость свойств сплавов, предназначенных для отливки и штамповки, является очень важным условием для создания и нормального функционирования комплексного зубного протеза. Более высокие требования к сплавам для изготовления штампованных деталей предъявляются в отношении пластичности.

В СССР для изготовления штампованных коронок и других деталей протезов применяют уже упоминавшийся сплав марки ЗлСрМ900—40 и сплав марки Пд 250 (Ag—25 % Pd—1,4 Zn), имеющего следующие свойства: HV 75 МПа, $\sigma_в=30$ МПа, $\delta_{min}=15$ %, $t_{пл}=1100\div1160$ °С, $d=10{,}7\cdot10^3$ кг/м³.

*Сплавы для изготовления зубных протезов с керамическими покрытиями*

В медицинской практике одним из важнейших направлений является создание оптимальных составов сплавов для высококачественных зубных протезов с керамическими покрытиями.

Такие сплавы должны удовлетворять ряду требований, основными из которых являются [884, 885]: близкие значения термической деформации и коэффициента линейного расширения сплава и керамики в пределах температур от комнатной до 600 °С; образование адгезион-

ных оксидов, обеспечивающих надежное и длительное соединение сплава и керамики; неизменность цвета керамики; температура плавления сплава должна быть на 150 °С выше температуры вжигания керамической массы в сплав.

Состав, % (по массе), таких сплавов на основе золота приведен ниже [884]:

| Сплав | Au | Ag | Pd | Pt | In | Ir | Sn | Zn |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. . . . | 82,6 | 2,4 | 0,8 | 12,4 | — | — | — | 1,8 |
| 2. . . . | 87,7 | 1,0 | 4,6 | 6,1 | 0,6 | — | — | — |
| 3. . . . | 84,8 | 1,3 | 4,6 | 7,9 | 1,26 | 0,15 | — | — |
| 4. . . . | 51,5 | 12,1 | 29,5 | — | 6,8 | — | — | — |
| 5. . . . | 54,2 | 15,7 | 25,4 | — | — | — | 4,6 | — |

Прочность сплавов с высоким содержанием золота соответствует прочности литейных сплавов 3 и 4 типов. Более высокой прочностью обладают сплавы с низким содержанием Au, но они меньше упрочняются термообработкой. In или Sn присутствуют в этих сплавах для снижения высокой температуры плавления, связанной с большим содержанием Pd.

*Сплавы различных промежуточных назначений в зубном протезировании*

К таким сплавам предъявляются те же требования, что и к сплавам групп 1, 2, 3 в зависимости от назначения.

По химическому составу и физико-механическим свойствам они в значительной мере совпадают со свойствами сплавов указанных выше групп. Однако ряд из них имеет самостоятельное значение, например сплав ЗлПлСрМ750—90—80 для изготовления кламмеров в пластинчатых бюгельных протезах, штифтов и вкладок.

В зубопротезировании для изготовления пломб все большее применение находят сплавы различных металлов.

Для отливки вкладок, применяющихся при пломбировании зубов, используют сплавы с Au, Ag и Pd.

*Амальгамы*

Амальгамы преимущественно состоят из Ag и Sn в отношении, приблизительно соответствующем соединению $Ag_3Sn$, с добавками до 6 % Cu и 0,2 % Zn.

Амальгамные сплавы обычно смешивают с Hg в отношении примерно 1 : 1.

## 6.13. Материалы для ювелирного производства

*Технические требования к ювелирным сплавам*

Ювелирными изделиями называют предметы украшения человека и окружающей его обстановки, изготовленные с использованием благородных металлов и драгоценных камней, а также других долговечных материалов при условии их высокохудожественной обработки.

Сплавы благородных металлов, применяемые для изготовления ювелирных изделий, должны удовлетворять эстетическим, эксплуатационным и технологическим требованиям, а также соответствовать требованиям Госсанинспекции Министерства здравоохранения СССР.

*Цвет сплавов.* Ювелирные сплавы должны обладать определенным ярким устойчивым цветом. Они делятся на цветные и белые (ахроматичные). Для каждого ювелирного сплава должно быть разработано несколько припоев, удовлетворительно совпадающих по цвету с основным металлом.



*Пробность сплавов.* Для изготовления ювелирных изделий применяют сплавы с определенным содержанием благородного металла — пробой. Проба сплава ювелирного изделия удостоверяется клеймом Инспекции пробирного надзора Минфина СССР.

*Коррозионная стойкость* ювелирных сплавов должна обеспечивать устойчивость поверхности ювелирных изделий к воздействию внешней среды в нормальных (бытовых) условиях эксплуатации. Наиболее устойчивы ювелирные сплавы золота и платины высоких проб.

*Износостойкость* ювелирных сплавов должна быть достаточной для сохранения качества поверхности изделий при механических воздействиях в условиях эксплуатации, т. е. обеспечивать устойчивость против образования рисок и царапин на поверхности. Износостойкость ювелирных изделий обеспечивается определенным уровнем твердости сплава. Из-за низкой твердости не получили практического применения чистые благородные металлы. Легирование их неблагородными металлами позволяет повысить твердость и другие механические характеристики.

*Прочностные характеристики.* Механическая прочность ювелирных сплавов должна обеспечивать цельность и неизменность формы ювелирного изделия, отсутствие деформации отдельных частей в процессе носки. Наиболее высокие требования по механической прочности предъявляются к элементам ювелирных изделий, обеспечивающим крепление ювелирных камней. Помимо значения временного сопротивления, важное значение имеет величина предела пропорциональности сплава. При высоких значениях предела пропорциональности требуются большие усилия при закреплении, что приводит к повышенному браку вставок по сколам.

*Технологичность сплавов.* Технологические особенности конкретных ювелирных изделий определяют требования к технологичности сплавов на различных операциях, которые в общем виде можно сформулировать так: плотный однородный слиток при литье в изложницу с равномерным распределением компонентов по высоте; пригодность к пластической деформации со значительными степенями обжатия; мелкозернистая структура при точном литье; отсутствие красноломкости при пайке; возможность переработки оборотного металла без заметного ухудшения прочности и пластичности сплава.

*Пробность сплавов благородных металлов и клеймение ювелирных изделий*

Важнейшей характеристикой ювелирных изделий является их проба. В нашей стране с 1927 г. установлена метрическая система проб, в которой содержание основного металла выражается в тысячных долях или количеством граммов благородного металла в одном килограмме сплава. Чистые металлы — Au, Ag, Pt—имеют условную (расчетную) пробу 1000°. Реальные металлы из-за наличия примесей имеют пробу не выше 999,9°—999,99°. Для определения пробности сплава известного состава содержание благородного металла, выраженное в процентах, нужно умножить на 10.

Для ювелирных изделий предусмотрены следующие пробы:
для золотых изделий — 375°, 500°, 583°, 750°, 958°;
для серебряных изделий — 750°, 800°, 875°, 916°, 925°;
для изделий из платины—950°;
для изделий из палладия — 500°, 850°.

До 1927 г. в нашей стране применялась русская золотниковая проба, выражавшая содержание благородного металла его массой в золотниках, приходящейся на 1 фунт сплава (в фунте содержалось 96 золотников). По содержанию золота 56 проба в золотниковой системе эквивалентна 583 пробе метрической системы.

В Англии и США применяют систему проб в каратах, при которой чистому металлу соответствует проба в 24 карата.

Ниже приведены пробности сплавов в разных системах:

| Метрическая | Золотниковая | Каратная | Метрическая | Золотниковая | Каратная |
|---|---|---|---|---|---|
| 1000 | 96 | 24 | 583 (585) | 56 | 14 |
| 958 | 92 | 23 | 500 | 48 | 12 |
| 916 | 88 | 22 | 375 | 36 | 9 |
| 875 | 84 | 21 | 333 | — | 8 |
| 750 | 72 | 18 | | | |

Все ювелирные изделия, изготовляемые как промышленными предприятиями, так и в системе бытового обслуживания населения, предъявляют для опробирования и клеймения в соответствующую территориальную инспекцию пробирного надзора. Инспекции проверяют соответствие изделий заявляемой пробе и ставят клеймо, удостоверяющее эту пробу.

Клейма делятся на две группы — основные и дополнительные (рис. 6.40, 6.41).

Основные пробирные клейма имеют самостоятельное значение и удостоверяют соответствие изделия указанной на клейме пробе. Дополнительные клейма применяют только в сочетании с одним из основных пробирных клейм.

Клейма литера Е предназначены для клеймения изделий, не соответствующих заявленной пробе (выходящих за пределы допустимого отклонения), и для изделий, после реставрации оказавшихся ниже обозначенной пробы.

Все второстепенные и дополнительные части изделий должны быть заклеймены клеймом литера Д.

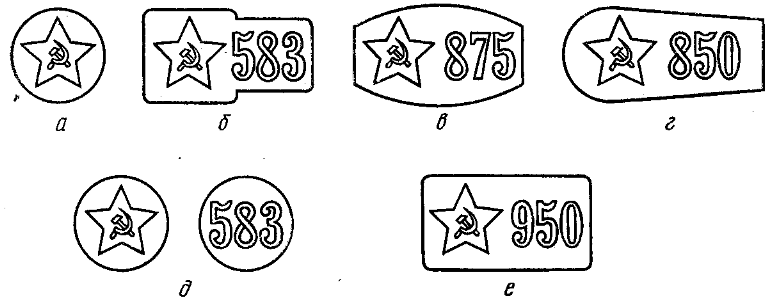



Рис. 6.40. Основные клейма Инспекции пробирного надзора СССР: *а* — знак удостоверения; *б* — для изделий из золота и платины; *в* — для изделий из серебра; *г* — для изделий из палладия; *д* — клеймо литера В ставится на пломбах; *е* — клеймо литера Г (для сусального золота)

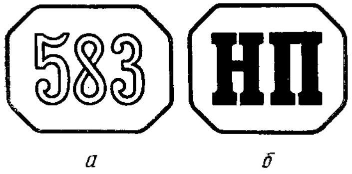



Рис. 6.41. Дополнительные клейма: *а* — для отъемных частей (литер Д); *б* — для изделий, не соответствующих заявленной пробе (литер Е)



Клеймение изделий из благородных металлов производится, исходя из результатов опробирования их на пробирном камне и контрольного анализа.

Допускаемые отклонения фактической пробы от номинальной (не более):

| | |
|---|---|
| Сплавов золота в полуфабрикатах | ±3 пробы |
| Сплавов серебра, платины, палладия | ±5 проб |
| Изделий из золота | ±5 » |
| Изделий из серебра по основному металлу | ±5 » |
| Изделий из серебра с припоем | ±15 » |
| Филигранных мелких изделий из серебра вместе с припоем | ±20 » |
| Изделий из платины | ±10 » |
| Изделий из сплавов палладия | ±15 » |

*Цветовые характеристики золотых сплавов*

Цветовая диаграмма системы Au—Ag—Cu была разработана Й. Лейзером [886] на основе визуальной оценки образцов сплавов этой системы. Было изготовлено 1089 составов сплавов, позволивших выделить цветовые области методом сплошного сканирования.

В последние годы для объективной оценки цвета золотых сплавов применяют методы колориметрии по системе МКО (Международной комиссии по освещению) [887].

В табл. 6.53 приведены цветовые характеристики ряда золотых сплавов, полученные по результатам измерения спектральных коэффи-

ТАБЛИЦА 6.53

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СПЛАВОВ ЗОЛОТА (ДЛЯ ИСТОЧНИКА СВЕТА *С*)

| Сплав, № | Содержание, % (по массе) | | | | Светлота | Координаты цветности | | Цветовой тон | Насыщенность цвета, % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Au | Ag | Cu | Pd | | *x* | *y* | | |
| 1 | 100 | — | — | — | 69,7 | 0,394 | 0,389 | 579 | 43,5 |
| 2 | — | 100 | — | — | 86,1 | 0,316 | 0,323 | — | — |
| 3 | — | — | 100 | — | 58,3 | 0,356 | 0,335 | 589 | 18,3 |
| 4 | 85,8 | 4,2 | — | — | 72,2 | 0,382 | 0,392 | 576,5 | 41,1 |
| 5 | 95,8 | — | 4,2 | — | 67,6 | 0,379 | 0,367 | 581 | 33,5 |
| 6 | 75,0 | 25,0 | — | — | 82,4 | 0,347 | 0,375 | 571 | 26,7 |
| 7 | 75,0 | 21,3 | 3,7 | — | 76,8 | 0,354 | 0,374 | 574 | 29,1 |
| 8 | 75,0 | 15,0 | 10,0 | — | 75,6 | 0,358 | 0,364 | 577 | 27,3 |
| 9 | 75,0 | 5,0 | 20,0 | — | 68,5 | 0,358 | 0,347 | 583 | 22,1 |
| 10 | 75,0 | — | 25,0 | — | 66,2 | 0,354 | 0,338 | 586 | 18,2 |
| 11 | 58,3 | 41,7 | — | — | 85,1 | 0,326 | 0,345 | 570 | 12,6 |
| 12 | 58,3 | 35,0 | 6,7 | — | 86,2 | 0,341 | 0,359 | 572 | 20,9 |
| 13 | 58,3 | 20,0 | 21,7 | — | 78,0 | 0,348 | 0,348 | 579 | 19,8 |
| 14 | 58,3 | 8,0 | 33,7 | — | 73,6 | 0,356 | 0,345 | 584 | 20,5 |
| 15 | 58,3 | — | 41,7 | — | 64,4 | 0,352 | 0,335 | 588 | 18,2 |
| 16 | 37,5 | 62,5 | — | — | 86,5 | 0,321 | 0,330 | 574 | 7,0 |
| 17 | 37,5 | 10,0 | 48,7 | 3,8 | 63,5 | 0,348 | 0,339 | 584,5 | 17,0 |

циентов отражения образцов [888]. Представлены координаты цвета в системе XYZ, рассчитанные для источника света *C*. Цвет характеризуется величиной Y — коэффициентом яркости или светлоты цвета и цветностью, задаваемой координатами цветности *x* и *y*. Помимо этих независимых характеристик, для наглядного представления цвета применяются производные понятия: цветовой тон, соответствующий длине волны чистого спектрального цвета; насыщенность, отражающая соотношение спектрального и ахроматического цветов (рис. 6.42).

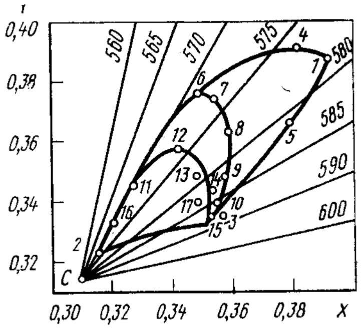



**Рис. 6.42. Цветовые области сплавов золота в системе Au—Ag—Cu [708]**

Из представленных в табл. 6.53 данных следует, что наиболее насыщенным цветом обладает золото. Насыщенность цвета золота при его легировании быстро падает, особенно при введении меди. Гораздо меньше падение насыщенности цвета при легировании серебром, что явно проявляется при сравнении сплавов 958 пробы. Можно отметить падение насыщенности цвета со снижением пробы сплавов золота, хотя бинарные сплавы Au—Cu 750, 853, 375 и 333 проб очнь близки по цветности. Разница в цвете становится заметной при легировании их серебром.

По цветовому тону все сплавы тройной системы располагаются в интервале от 589 нм (желто-оранжевый цветовой тон меди) до 570 нм (бинарные сплавы 750 и 583 проб с серебром зеленовато-желтого тона). На сплавах 750 пробы удается получить наиболее необычные тона зеленоватого оттенка. С уменьшением пробы резко снижается насыщенность в области бинарных сплавов Au—Ag, что приводит к получению обесцвеченных сплавов при содержании свыше 60 % Ag.

*Сплавы золота в ювелирном производстве*

Состав и свойства сплавов золота, применяемых ювелирной промышленностью, приведены в табл. 6.54—6.56.

*ТАБЛИЦА 6.54*

ЛИТЕЙНЫЕ СПЛАВЫ БЕЛОГО ЗОЛОТА

| Марка сплава | Содержание, % (по массе) | | | | | $d \cdot 10^{-3}$, кг/м³ | T, К | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Au | Cu | Ni | Zn | прочие | | ликвидуса | солидуса |
| ЗлМНЦ750—15—7,5 | 75,0 | 15,0 | 7,5 | 2,5 | — | 14,8 | 1218 | 1188 |
| ЗлМНЦ750—12,5—10 | 75,0 | 12,5 | 10,0 | Ост. | 0,03 Re | 14,8 | 1223 | 1183 |
| ЗлМНЦ583—25—12,5 | 58,3 | 25,0 | 12,5 | 4,2 | — | 12,8 | 1258 | 1208 |
| ЗлМНЦ583—16—17 | 58,3 | 16,2 | 17,0 | 8,5 | — | 12,6 | 1298 | 1178 |
| ЗлМНЦ583—22—15 | 58,3 | 22,0 | 14,7 | 4,8 | 0,2 Mn | 12,8 | 1263 | 1173 |



*Продолжение табл. 6.54*

| Марка сплава | Механические свойства в литом состоянии | | | | Насыщенность цвета |
|---|---|---|---|---|---|
| | $\sigma_в$, МПа | $\sigma_{0,1}$, МПа | δ, % | HV, МПа | |
| ЗлМНЦ750—15—7,5 | 450—500 | 390—440 | 20—30 | 1470—1960 | 0,13 |
| ЗлМНЦ750—12,5—10 | 460—510 | 390—440 | 20—30 | 1760—2060 | 0,11 |
| ЗлМНЦ583—25—12,5 | 450—500 | 265—295 | 37—48 | 1420—1570 | 0,10 |
| ЗлМНЦ583—16—17 | 550—615 | 390—420 | 25—35 | 1470—1960 | 0,08 |
| ЗлМНЦ583—22—15 | 490—530 | 300—340 | 40—50 | 1420—1570 | 0,10 |

Сплавы золота 958 пробы имеют наиболее высокую химическую стойкость, но из-за низких механических свойств используются только для изготовления обручальных колец. Сплавы 750 пробы химически устойчивы против действия сильных кислот. Механические и технологические характеристики сплавов типа ЗлСрМ750—150 удовлетворяют всем требованиям ювелирного производства. Применяются для изготовления индивидуальных ювелирных изделий с драгоценными камнями. Сплав ЗлСр750—250, имеющий пониженную прочность, используют для закрепления изумрудов, так как последние требуют особо бережной закрепки во избежание сколов. Сплавы 583 пробы — материал массовых ювелирных изделий. По химической стойкости они относятся к группе растворимых в минеральных кислотах сплавов. По механическим и технологическим характеристикам сплав ЗлСрМ583—80 удовлетворяет требованиям ювелирного производства на всех операциях, применяется для изготовления всех видов ювелирных изделий. Механические свойства этого сплава считаются эталонными для оценки всех материалов, применяемых в ювелирном производстве. Сплав ЗлСрМ583—300 обладает зеленоватым цветом и используется в сочетании со сплавом ЗлСрМ583—80 для создания полихромных изделий.

Сплавы золота 375 пробы относятся к тускнеющим на воздухе сплавам, что ограничивает их применение в ювелирном производстве. Современные сплавы 375 пробы легированы палладием, что несколько повышает их коррозионную стойкость. Сплав ЗлСрПдМ375 используется для изготовления обручальных колец, так как при хороших механических свойствах имеет широкий интервал кристаллизации и склонен к красноломкости при пайке. Для фасонных ювелирных изделий осваивают сплавы ЗлСрПд375—30—20 (желтого цвета) и ЗлСрПдГрК375—20—25 (желто-оранжевый, аналогичен по цвету ЗлСрМ583—80).

Сплавы золота белого цвета предназначены для изготовления изделий с бриллиантами и изумрудами. Используют сплавы белого золота двух типов:

пластически деформируемые сплавы на основе системы Au—Ag—Pd марок ЗлСрПд 583—257, ЗлПдСрН 750—140; применяются для изготовления заготовок методом листовой штамповки или ручной обработки;

литейные сплавы системы Au—Cu—Ni—Zn (см. табл. 6.56), пригодные для изготовления заготовок методом точного литья.

*ТАБЛИЦА 6.55*

ОТЕЧЕСТВЕННЫЕ ЮВЕЛИРНЫЕ СПЛАВЫ ЗОЛОТА (ОКРАШЕННЫЕ)

| Марка сплава | Содержание, % (по массе) | | | | | | | | $d \cdot 10^{-3}$, кг/м³ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Au | Ag | Pd | Co | Zn | Cu | In | другие | |
| ЗлСрМ958-20 | 95,9 | 2,0 | — | — | — | 2,2 | — | — | 18,52 |
| ЗлК6958 | 95,8 | — | — | 2,0 | — | Ост. | 0,4 | 0,05 Be | 18,5 |
| ЗлСр750-250 | 75,0 | 25,0 | — | — | — | — | — | — | 15,9 |
| ЗлСрМ750-150 | 75,0 | 15,0 | — | — | — | 10,0 | — | — | 15,2 |
| ЗлСр750-150 | 75,0 | 15,0 | — | 0,6 | — | Ост. | 0,4 | — | 15,2 |
| ЗлСрМ583-80 | 58,3 | 8,0 | — | — | — | » | — | — | 13,24 |
| ЗлСрМ583-300 | 58,3 | 30,0 | — | — | — | » | — | — | 13,9 |
| ЗлСрПдМ375 | 37,5 | 10,0 | 3,8 | — | — | » | — | — | 11,55 |
| ЗлСрПд375-30-20 | 37,5 | 3,0 | 2,0 | — | 3,0 | » | 3,0 | — | 11,26 |
| ЗлСрПдГрК375-20-25 | 37,5 | 2,0 | 2,5 | 0,5 | 2,0 | » | 2,0 | 0,5 Ge | 11,35 |

*Продолжение табл. 6.55*

| Марка сплава | T, K | | $\sigma_в$, МПа | $\sigma_{0,1}$, МПа | δ, % | HV, МПа |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | ликвидуса | солидуса | | | | |
| ЗлСрМ958-20 | 1303 | 1278 | —/157 | — | —/22 | —/490 |
| ЗлК6958 | 1285 | 1253 | —/245 | — | —/15 | —/735 |
| ЗлСр750-250 | 1311 | 1301 | —/186 | — | —/36 | —/ (HRB 32) |
| ЗлСрМ750-150 | 1193 | 1173 | —/390 | — | —/45 | —/ (HRC 100) |
| ЗлСр750-150 | 1200 | 1167 | —/540 | — | —/35 | 1750/1580-1640 |
| ЗлСрМ583-80 | 1178 | 1151 | 290-390/440-510 | —/320 | 32-44/38-51 | —/1280-1580 |
| ЗлСрМ583-300 | 1173 | 1123 | —/490 | —/294 | —/32 | —/1330 |
| ЗлСрПдМ375 | 1223 | 1053 | 354/440 | 235/265 | 28/35 | 1300/1420 |
| ЗлСрПд375-30-20 | 1218 | 1138 | 254/390 | 138/166 | 38/50 | 930/930 |
| ЗлСрПдГрК375-20-25 | 1238 | 1173 | 314/390 | 176/176 | 42/50 | 1030/930 |

Примечание. В числителе приведены значения в литом состоянии, а в знаменателе — после деформации и отжига.

*ТАБЛИЦА 6.56*

ЦВЕТНЫЕ СПЛАВЫ ЗОЛОТА ЗАРУБЕЖНЫХ ФИРМ [889]

| Содержание, % (по массе) | | | | Цвет, стандартные названия | $d \times 10^{-3}$, кг/м³ | T, K | | HB | $\sigma_в$, МПа | $\sigma_{0,1}$, МПа | δ, % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Au | Ag | Cu | другие | | | солидуса | ликвидуса | | | | |
| 75,0 | 21,4 | 3,6 | — | Светлый желто-зеленый | 15,8 | 1263 | 1298 | 65 | 275 | 127 | 39 |
| 75,0 | 16,7 | 8,3 | — | Зеленовато-желтый | 15,6 | 1212 | 1241 | 97 | 362 | 206 | 42 |
| 75,0 | 16,7 | — | 8,3 Cd | Средний зеленый | 15,5 | 1213 | 1298 | 58 | 410 | — | 45 |
| 75,0 | 12,5 | 12,5 | — | Светло-желтый | 15,4 | 1265 | 1178 | 120 | 570 | 277 | 45 |
| 75,0 | 8,3 | 16,7 | — | Красновато-желтый | 15,2 | 1155 | 1166 | 125 | 480 | 352 | 47 |
| 75,0 | 3,6 | 21,4 | — | Оранжево-красный | 15,0 | 1153 | 1175 | 140 | 480 | 324 | 51 |
| 75,0 | — | 25,0 | — | Интенсивно-красный | 14,8 | 1163 | 1171 | 135 | 520 | 314 | 52 |
| 58,5 | 41,5 | — | — | Бледно-зеленый | 14,4 | 1288 | 1303 | 45 | 245 | 264 | 37 |
| 58,5 | 35,6 | 5,9 | — | Светло-зеленый | 14,0 | 1213 | 1253 | 95 | 392 | 304 | 35 |
| 58,5 | 31,0 | 10,5 | — | Светло-зеленый | 13,8 | 1130 | 1178 | 105 | 510 | 294 | 36 |
| 58,5 | 27,7 | 13,8 | — | Светлый желто-зеленый | 13,7 | 1106 | 1147 | 115 | 530 | 353 | 33 |
| 58,5 | 24,9 | 16,6 | — | Светло-желтый | 13,7 | 1106 | 1130 | 125 | 530 | 355 | 34 |
| 58,5 | 20,8 | 20,7 | — | Желтый | 13,6 | 1100 | 1118 | 136 | 550 | 355 | 34 |
| 58,5 | 16,6 | 24,9 | — | Темно-желтый | 13,4 | 1119 | 1126 | 140 | 540 | 347 | 37 |
| 58,5 | 13,8 | 27,7 | — | Оранжево-желтый | 13,3 | 1126 | 1140 | 125 | 510 | 392 | 39 |
| 58,5 | 10,4 | 31,1 | — | Красновато-желтый | 13,2 | 1145 | 1158 | 121 | 480 | 372 | 40 |
| 58,5 | 6,0 | 35,5 | — | Оранжево-желтый | 13,1 | 1162 | 1180 | 109 | 440 | 277 | 45 |
| 58,5 | — | 41,5 | — | Ярко-красный | 13,1 | 1198 | 1218 | 63 | 420 | 216 | 52 |
| 33,3 | 53,3 | 13,4 | — | Бледно-зеленый | 12,0 | 1053 | 1139 | 96 | 392 | 330 | 27 |
| 33,3 | 33,4 | 33,3 | — | Светло-желтый | 11,5 | 1052 | 1096 | 116 | 470 | — | 23 |
| 33,3 | 26,7 | 40,0 | — | Соломенно-желтый | 11,3 | 1052 | 1129 | 108 | 480 | 370 | 24 |
| 33,3 | 16,7 | 50,0 | — | Красновато-желтый | 11,1 | 1052 | 1177 | 105 | 510 | 343 | 33 |
| 33,3 | 12,0 | 47,0 | 6,2 Cd; 1,5 Zn | Оранжево-красный | 10,9 | 1050 | 1063 | 84 | — | — | 52 |

В ряде стран применяют сплавы 333 пробы. В последнее время заметен интерес к низкопробным сплавам золота, несколько фирм выпустили на рынок кольца 250 пробы.

*Особенности изготовления ювелирных изделий из сплавов благородных металлов*

*Основные технологические операции.* Технологический процесс изготовления ювелирных изделий состоит из следующих основных этапов:

заготовительные операции (изготовление деталей ювелирных изделий методами пластической деформации—60—65 % от всего количества заготовок; точного литья — 30 % заготовок; ручной обработки, например выпиливание — 5—10 % заготовок);

монтировка ювелирных изделий, в процессе которой производится соединение деталей в единое изделие и подготовка поверхности под последующую отделочную операцию; производится опиловка, подгонка, пайка деталей, отбел и зачистка изделия после пайки, калибровка посадочного места под камень, шабровка поверхности кругом; отделочные операции.

Шероховатость поверхности изделий перед шлифованием должна соответствовать параметру $R_a$ не более 2,5 мкм на базовой длине 0,8 мм по ГОСТ 2789—73; шероховатость поверхности перед полированием должна соответствовать параметру $R_a$ не более 0,63 мкм на базовой длине 0,8 мм;

опробирование и клеймение изделий в Инспекции пробирного надзора Минфина СССР;

закрепление камней.

Отходы производства, получаемые при перечисленных операциях, переплавляются на ювелирных предприятиях в слитки. Особенности технологии плавки и литья слитков благородных металлов подробно описаны в работе В. П. Андронова [30]; учитывая, что этот технологический процесс не специфичен для ювелирной промышленности, в настоящем разделе он не рассматривается. Слитки прокатывают на листы или протягивают в проволоку.

*Литье ювелирных изделий по выплавляемым моделям.* Технология литья по выправляемым моделям, применяемая в ювелирном производстве, по составу оборудования и применяемым материалам отличается от процесса точного литья, известного в общем машиностроении. Режимы литья ювелирных изделий регламентированы стандартом.

Высокое качество, чистота поверхности и точность воспроизведения ажурного рисунка обеспечиваются: использованием эластичных резиновых прессформ; тонкодисперсными формовочными смесями на гипсовом связующем; принудительным заполнением керамической формы металлом (центробежное литье).

Плавку металла и заливку опок производят на центробежных установках фирмы «Арно Линдер» (ФРГ) [890]. Средняя скорость движения металла при заполнении литейных форм на этих установках составляет 0,60—1,20 м/с. Заполнение литейных форм для отливок с модулями охлаждения от 0,25 до 1,0 мм, характерными для ювелирных изделий, происходит в течение времени, не превышающем 2,0—0,12 с, а затвердевание отливок происходит соответственно за 19—1,3 с [891].

Ряд зарубежных фирм выпускает высокочастотные установки центробежного литья с вертикальной осью вращения, в которых металл заполняет форму без поворота опоки и тигля, а только за счет небольшого наклона стенки тигля, по которой металл поднимается под действием центробежных сил. Интерес представляет новое оборудование для плавки и литья фирмы «Лейбольд Хераус» (ФРГ), обеспечивающее заполнение литейной формы за счет перепада давления в плавильной и заливочной камерах (рис. 6.43).



Для изготовления литейных форм используются формовочные смеси типа «Керр-90» (США) или «Инвестрайт» (Англия), состоящие из 65—70 % огнеупорного наполнителя и 30—35 % высокопрочного гипса.

Технические характеристики формовочной смеси «Инвестрайт»:

| | |
|---|---|
| Расход воды на затворение 1 кг смеси, см$^3$ | 380—400 |
| Гарантируемое время жидкоподвижности смеси от момента введения воды (не менее), мин | 8—9 |
| Начало схватывания смеси, мин | 14—20 |
| Прочность на сжатие после 2-ч выдержки, МПа | 200 |
| Прочность после прокалки, МПа | 111,0 |
| Максимально допустимая температура заливаемого металла, К | 1430 |
| Гранулометрический состав, мм | 0,02—0,09 |
| Данные химического анализа, % (по массе) | 77 $SiO_2$, 20 $CaSO_4$ 3—сумма примесей |
| Данные рентгеноструктурного анализа | α-кварц+α-кристобалит+полуводный гипс |

В СССР в небольших количествах производится формовочная смесь «Ювелирная», состоящая из 85 % динаса и 15 % гипса. Минералогический состав динаса: α-кварц+α-кристобалит+γ-тридимит.

После литья отливки подвергают анодной обработке, которая снимает литейную корочку с отливок и повышает чистоту поверхности.

*Термообработка ювелирных сплавов.* В ювелирном производстве основным видом термообработки является отжиг для снятия внутренних напряжений полуфабрикатов, заготовок и изделий. Сплавы золота на всех стадиях ювелирного производства отжигают в конвейерных печах с защитной атмосферой (типа «Соло»). В качестве защитной среды используют диссоциированный аммиак. Температура отжига 980—1013 К, скорость движения ленты 0,0042—0,0125 м/с. В канале печи происходит восстановление оксидного слоя на поверхности заготовок и изделий из сплавов золота. Поэтому через печи «Соло» пропускают и изделия, окислившиеся в процессе производства (например, после пайки газовыми горелками).

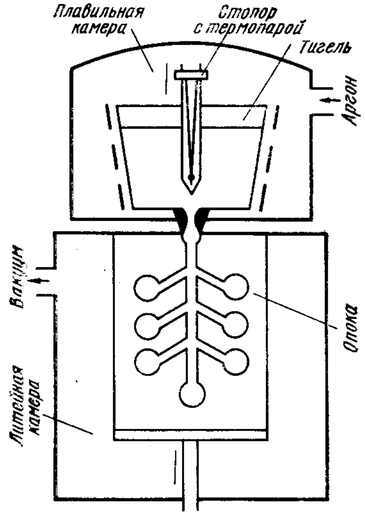



Рис. 6.43. Схема плавильно-заливочного узла установки JSG-0,5 фирмы «Лейбольд Хераус» (ФРГ)

Достоинством печей указанного типа является быстрое охлаждение после отжига в зоне водоохлаждаемого холодильника, чем предотвращается выделение второй фазы при пониженных температурах.

*Пайка ювелирных изделий.* Пайка — основной технологический процесс соединения деталей ювелирного изделия. Применяют два вида пайки — ручную с помощью газовых (или бензиновых) горелок и механизированную — с использованием конвейерных печей «Соло» с

ТАБЛИЦА 6.57

ЮВЕЛИРНЫЕ ПРИПОИ ИЗ ЗОЛОТА

| Марка припоя | Содержание, % (по массе) | | | | | | $T_{пл}$, K | Назначение |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Au | Ag | Cu | Zn | Cd | Ni | | |
| ПЗлСрМ75Кд5,0 | 75,0 | 5,0 | 14,2 | 0,8 | 5,0 | — | 1113 | Твердый } Припои для желтого золота 750° |
| ПЗлСрМ75Кд6,9 | 75,0 | 6,2 | 10,4 | 1,5 | 6,9 | — | 1073 | Средний } Припои для желтого золота 750° |
| ПЗлСрМ75Кд12 | 75,0 | 3,0 | 10,0 | — | 12,0 | — | 1058 | Мягкий } Припои для желтого золота 750° |
| ПЗлСрМН75Ц8 | 75,0 | 7,0 | 6,0 | 8,0 | — | 4,0 | 1103 | Твердый } Припои для белого золота 750° |
| ПЗлСрМ75Ц10 | 75,0 | 9,0 | 6,0 | 10,0 | — | — | 1053 | Мягкий } Припои для белого золота 750° |
| ПЗлСрМ58,3Ц1,8 | 58,3 | 14,5 | 25,4 | 1,8 | — | — | 1133 | Твердый припой для пайки обручальных колец 583° |
| ПЗл583—1 | 58,3 | 12,5 | Ост. | 3,0 | — | — | 1129 | Стандартные припои 583° для пайки ювелирных изделий |
| ПЗл583—2 | 58,3 | 12,5 | » | 8,5 | — | — | 1093 | |
| ПЗл583—3 | 58,3 | 16,5 | » | 4,5 | — | — | 1095 | |
| ПЗл583—4 | 58,3 | 16,0 | » | 3,0 | 2,0 | — | 1068 | |
| ПЗлСрМ58, ЗКд10 | 58,3 | 13,2 | 18,5 | — | 10,0 | — | 1032 | Мягкий припой для желтого золота 583° |



защитной атмосферой. При реставрации и ремонтных работах применяют специальные горелки (типа Гарбо), работающие на смеси водорода с воздухом. При этом водород вырабатывается в этой же установке путем разложения воды с целью обеспечения требований техники безопасности. Факел пламени такого устройства имеет длину до 40 мм, максимальный диаметр 2 мм, температура 2770 К. Температура пайки изделий из сплава ЗлСрМ 583—80 не должна превышать 1200 К. В качестве флюса используют обычно смесь борной кислоты и буры в соотношении 1 : 3. Остатки флюса после пайки растворяют, погружая изделия в раствор кислого сернокислого калия концентрацией 100 г на 1 л и температурой 320—340 К. Время обработки составляет 60—180 с. Составы ювелирных припоев приведены в табл. 6.57.

Специфичен процесс механизированной пайки золотых цепочек, применяемый в ювелирной промышленности. Он основан на использовании термореактивных порошкообразных припоев состава: 60—77 % Zn, 11—15 % борной кислоты, 3—6 % Р [892]. Припой за счет сгорания фосфора и цинка развивает высокую температуру в зоне шва, достаточную для того, чтобы торцы фуги расплавились и соединились. Этому процессу способствует и диффузия цинка, приводящая к снижению температуры плавления металла в зоне фуги. В результате этих двух процессов сплавление распространяется только на узкую зону шва, не затрагивая основную часть металла в звеньях цепочек.

*Сплавы серебра в ювелирном производстве*

Для изготовления ювелирных изделий из серебра наша промышленность применяет сплавы марок СрМ875, СрМ916, СрМ925 (табл. 6.58).

Ассортимент изделий из серебра включает, помимо украшений (кольца, серьги, броши и прочее), и изделия посудной группы, в том числе декоративные наборы (кувшины, чарки, подносы) с эмалью. Эти изделия, характерные для русского ювелирного искусства, пользуются спросом на зарубежных рынках. При их изготовлении используется серебро 916 и 925 проб. Посуда из сплава 925 пробы (так называемый стерлинговый стандарт) поставляется в Великобританию и Канаду. В Западную Европу поставляется посуда 916 пробы. Для внутреннего рынка наиболее широко используется сплав СрМ875.

При пайке серебряных изделий используют стандартные припои ПСр65, ПСр70 и ПСр72, так как для серебряных изделий не требуется соответствия пробностей припоя и основного металла. При пайке рекомендуется использовать спиртовой флюс № 209 (36 % борного ангидрида, 42 % фтористого калия, 23 % тетрафторбората калия).

Серебряные заготовки отжигают в соляной ванне при температуре

ЮВЕЛИРНЫЕ СПЛАВЫ СЕРЕБРА ТАБЛИЦА 6.58

| Марка сплава | Содержание, % (по массе) | | $d \cdot 10^{-3}$ | $T$, K | | Механические характеристики в отожженном состоянии | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Ag | Cu | | ликвидуса | солидуса | $\sigma_в$, МПа | $\sigma_{0,2}$, МПа | $\delta$, % | HV, МПа |
| СрМ925 | 92,5 | 7,5 | 10,36 | 1169 | 1052 | 250—280 | — | 35—29 | 780 |
| СрМ916 | 91,6 | 8,4 | 10,34 | 1161 | 1052 | 260—300 | — | 32—27 | 790 |
| СрМ875 | 87,5 | 12,5 | 10,28 | 1128 | 1052 | 260—350 | 180—200 | 30—24 | 740—1160 |

870—920 К, отбеливают изделия в 1—2 %-ной HCl при температуре 303—313 К либо в 5 %-ном серном отбеле при 313—323 К.

Особым технологическим приемом, характерным для изделий из серебра, является техника филиграни. Филигрань — сложный кружевной рисунок, изготовленный из тонкой проволоки (гладкой, скрученной, вальцованной). Для филигранных работ необходима мягкая, тонкая проволока, хорошо паяемая, не пружинящая, с относительно высокой температурой плавления. Поэтому классическим материалом для изготовления основных элементов филигранного узора (скани) является чистое серебро и его сплавы не ниже 875 пробы.

Иногда для изготовления скани применяют чистые металлы —золото, медь, однако для золотых и медных украшений эти приемы не характерны. Следующим элементом филиграни является зернь—мелкие шарики, напаиваемые на изделие для дополнения и обогащения линейного сканного рисунка. Зернь готовят, оплавляя кусочки проволоки, разложенные на поддонах и пересыпанные древесным углем.

Другим специальным приемом при изготовлении преимущественно серебряных изделий является чернение поверхности. Процесс заключается в наложении на поверхность изделий легкоплавкого сплава черного цвета (черни), который при прокаливании прочно вплавляется в основной металл. В состав черни входят серебро, медь, свинец и сера. Чернь в виде тонкоизмельченного порошка в смеси с нашатырным спиртом наносится на поверхность изделия, заполняя специально подготовленные канавки глубиной 0,3 мм. При нагревании в печи чернь расплавляется, заполняет рисунок и спекается с основным материалом. Наиболее известными центрами, сохранившими традиционную технику изготовления черненого серебра, являются завод «Северная чернь» (г. Великий Устюг) и местные промыслы Дагестана (с. Кубачи) [893].

*Сплавы платины и палладия в ювелирном производстве*

Сплавы платины используют в ювелирном производстве со второй половины XIX в. преимущественно для изготовления дорогих ювелирных украшений с бриллиантами. Чистую платину в ювелирном деле не применяют из-за низкой прочности и недостаточной твердости.

В СССР используют сплав платины 950 пробы ПлИ—5, содержащий 5 % Ir. Иридий наиболее эффективен для повышения твердости платины. Свойства сплава в отожженном состоянии: $\sigma_в = 196 \div 294$ МПа; $\sigma = 22 \div 32$ %; HV=780÷880 МПа; $T_{пл} = 2063$ К.

Сплав быстро теряет полировку и блеск, цвет его имеет сероватый оттенок. Небольшие добавки палладия заметно улучшают цвет сплавов платины, повышают их пластичность и снижают температуру плавления. В ювелирном производстве ГДР считается оптимальным сплав состава: 95 % Pt; 4,5 Pd; 0,5 % Ir [894].

Для плавления платины применяют высокочастотные установки с тиглями из окиси кальция, окиси циркония или силиката циркония. Графитовые тигли и графитовую оснастку не применяют, так как углерод растворяется в жидкой платине и выделяется при кристаллизации по границам зерен, снижая пластичность металла. Не рекомендуется применять тигли из кварца и корунда, т. к. кремний и алюминий образуют с платиной хрупкие легкоплавкие соединения, резко снижающие пластичность сплавов.

Сплавы палладия только в последнее время получают некоторое распространение в ювелирном производстве. По устойчивости к потускнению на воздухе палладий практически не уступает платине и имеет ряд преимуществ: более интенсивный белый цвет, лучшую обрабатываемость давлением, значительно более низкую стоимость. В СССР предусмотрены два сплава палладия: 500 пробы (50 % Pd, 45 % Ag и 5 % Ni) и 850 пробы (85 % Pd, 13 % Ag и 2 % Ni) [895].



# ПРИЛОЖЕНИЯ

## 1. Стандартизованные благородные металлы, сплавы и изделия из них

*Химический состав золота и сплавов*

Химический состав золота в слитках (ОСТ 48-79—83) для промышленных целей приведен в табл. П.1.

Золото с содержанием основного вещества 99,999 % и 99,9999 % поставляется по отдельным ТУ.

*ТАБЛИЦА П.1*

| Марка | Au, %, не менее | Примеси, % (по массе), не более | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Ag | Pt | Pd | Cu, Pb, Fe, Zn, Bi, Sb, Sn, Rh, Mn (каждого) | всего |
| ЗлА-1п | 99,99 | 0,005 | 0,0005 | 0,0005 | 0,0005 | 0,01 |
| ЗлА-2 | 99,98 | — | 0,005 | 0,005 | — | 0,02 |

Химический состав золота (ГОСТ 6835—80), поставляемого промышленности в виде полос, лент, проволоки, фольги, прутков, трубок и других изделий, приведен в табл. П.2.

*ТАБЛИЦА П.2*

| Марка | Au, %, не менее | Примеси, % (по массе), не более | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Fe | Pb | Ag | Sb | Cu | Bi | Всего |
| Зл999,9 | 99,99 | 0,004 | 0,003 | 0,008 | 0,001 | 0,007 | 0,002 | 0,01 |
| Зл999 | 99,90 | 0,035 | 0,003 | 0,020 | 0,002 | 0,012 | 0,002 | 0,10 |

Химический состав основных сплавов золота (ГОСТ 6835—80), которые поставляются промышленности в виде полос, ленты, фольги, проволоки, трубок, прутков и других изделий, приводится в табл. П.3.

*Химический состав серебра и сплавов*

Химический состав серебра (ОСТ 48-78—83), поставляемого в слитках, приведен в табл. П.4.

Химический состав серебра (ГОСТ 6836—80), поставляемого промышленности в виде полос, лент, проволоки, фольги, прутков, труб и других изделий, приведен в табл. П.5.

Сплавы на основе серебра, широко применяемые в промышленности в виде полос, лент, фольги, проволоки, труб, прутков, и их химический состав (ГОСТ 6836—80) приводятся в табл. П.6.

*Химический состав серебряных припоев*

Серебряные припои поставляют в виде проволоки, полос, ленты, а также в виде гранул и порошка.

Химический состав серебряных припоев (ГОСТ 19738—74) приведен в табл. П.7.

ТАБЛИЦА П.3

## ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЗОЛОТА

| Марка | Компоненты, % | | | | | Примеси, %, не более | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Au | Ag | Cu | Pt | Pd | Pb | Fe | Sb | Bi | Σ Pt, Pd, Σ Ir, Rh | примесей норми-руемых |
| ЗлСр990—10 | 99,0±0,3 | 1±0,3 | — | — | — | 0,003 | 0,05 | 0,005 | 0,005 | — | 0,1 |
| ЗлСр750—250 | 75,0±0,3 | 25±0,3 | — | — | — | 0,005 | 0,18 | 0,005 | 0,005 | — | 0,16 |
| ЗлСр600—400 | 60,0±0,3 | 40±0,3 | — | — | — | 0,005 | 0,18 | 0,005 | 0,005 | — | 0,16 |
| ЗлСр583—417 | 58,3±0,3 | 41,7±0,3 | — | — | — | 0,005 | 0,18 | 0,005 | 0,005 | — | 0,16 |
| ЗлСрМ990—5 | 99,0±0,3 | 0,5±0,2 | Ост. | — | — | 0,003 | 0,05 | 0,003 | 0,003 | — | 0,06 |
| ЗлСрМ980—15 | 98,0±0,3 | 1,5±0,3 | » | — | — | 0,003 | 0,08 | 0,003 | 0,003 | — | 0,09 |
| ЗлСрМ970—20 | 97,0±0,3 | 2,0±0,3 | » | — | — | 0,003 | 0,08 | 0,003 | 0,003 | — | 0,09 |
| ЗлСрМ960—30 | 96,0±0,3 | 3,0±0,5 | » | — | — | 0,003 | 0,08 | 0,003 | 0,003 | — | 0,09 |
| ЗлСрМ958—20 | 95,8±0,3 | 2,0±0,5 | » | — | — | 0,003 | 0,08 | 0,003 | 0,003 | — | 0,09 |
| ЗлСрМ950—25 | 95,0±0,3 | 2,5±0,5 | » | — | — | 0,003 | 0,08 | 0,003 | 0,003 | — | 0,09 |
| ЗлСрМ930—45 | 93,0±0,3 | 4,5±0,5 | » | — | — | 0,003 | 0,08 | 0,003 | 0,003 | — | 0,09 |
| ЗлСрМ900—40 | 90,0±0,3 | 4,0±0,5 | » | — | — | 0,003 | 0,08 | 0,003 | 0,003 | — | 0,09 |
| ЗлСрМ750—125 | 75,0±0,3 | 12,5±0,5 | » | — | — | 0,005 | 0,15 | 0,005 | 0,005 | — | 0,16 |
| ЗлСрМ750—150 | 75,0±0,5 | 15,0±0,5 | » | — | — | 0,005 | 0,15 | 0,005 | 0,005 | — | 0,17 |
| ЗлСрМ583—80 | 58,3±0,3 | 8,0±0,5 | » | — | — | 0,005 | 0,15 | 0,005 | 0,005 | — | 0,16 |
| ЗлСрМ583—200 | 58,3±0,3 | 20,0±0,5 | » | — | — | 0,005 | 0,15 | 0,005 | 0,005 | — | 0,16 |
| ЗлСрМ583—300 | 58,3±0,3 | 30,0±0,5 | » | — | — | 0,005 | 0,15 | 0,005 | 0,005 | — | 0,16 |
| ЗлСрМ500—100 | 50,0±0,3 | 10,0±0,5 | » | — | — | 0,005 | 0,15 | 0,005 | 0,005 | — | 0,16 |
| ЗлСрМ500—200 | 50,0±0,3 | 20,0±0,5 | » | — | — | 0,005 | 0,15 | 0,005 | 0,005 | — | 0,16 |
| ЗлСрМ375—20 | 37,5±0,3 | 2,0±0,5 | » | — | — | 0,005 | 0,15 | 0,005 | 0,005 | — | 0,16 |
| ЗлСрМ375—100 | 37,5±0,3 | 10,0±0,5 | » | — | — | 0,005 | 0,15 | 0,005 | 0,005 | — | 0,16 |
| ЗлСрМ375—160 | 37,5±0,3 | 16,0±0,5 | » | — | — | 0,005 | 0,15 | 0,005 | 0,005 | — | 0,16 |
| ЗлСрМ333—333 | 33,3±0,3 | 33,0±0,5 | » | — | — | 0,005 | 0,15 | 0,005 | 0,005 | — | 0,16 |
| ЗлМ980 | 98,0±0,3 | — | » | — | — | 0,005 | 0,1 | 0,005 | 0,005 | — | 0,11 |
| ЗлМ916 | 91,6±0,3 | — | » | — | — | 0,005 | 0,15 | 0,005 | 0,005 | — | 0,16 |
| ЗлМ900 | 90±0,3 | — | » | — | — | 0,005 | 0,15 | 0,005 | 0,005 | — | 0,16 |
| ЗлМ583 | 58,3±0,3 | — | » | — | — | 0,005 | 0,15 | 0,005 | 0,005 | — | 0,28 |
| ЗлПл—2 | 98,0±0,3 | — | » | 2,0±0,3 | — | 0,003 | 0,03 | — | — | 0,08 | 0,11 |
| ЗлПл—5 | 95,0±0,3 | — | » | 5±0,3 | — | 0,003 | 0,03 | — | — | 0,08 | 0,11 |
| ЗлПл—7 | 93,0±0,4 | — | » | 7±0,4 | — | 0,003 | 0,03 | — | — | 0,08 | 0,11 |
| ЗлПл—10 | 90,0±0,4 | — | » | 10±0,4 | — | 0,003 | 0,03 | — | — | 0,08 | 0,11 |
| ЗлПд—16 | 84,0±0,5 | — | » | — | 16±0,5 | 0,003 | 0,03 | — | — | 0,10 | 0,13 |
| ЗлПд—20 | 80,0±0,5 | — | » | — | 20±0,5 | 0,003 | 0,03 | — | — | 0,10 | 0,13 |
| ЗлПд—40 | 60,0±0,5 | — | » | — | 40±0,5 | 0,003 | 0,03 | — | — | 0,10 | 0,13 |
| ЗлПдПл30—10 | 60,0±0,6 | — | » | 10±0,5 | 30,0±0,5 | 0,003 | 0,03 | — | — | 0,15 | 0,18 |
| ЗлН—5 | 95,0±0,5 | Ост. | » | — | — | 0,005 | 0,10 | 0,005 | 0,005 | — | 0,11 |
| ЗлМНЦ12,5—10—2,5 | 75±0,5 | 10±0,5 | » | 2,5±0,5 | — | 0,005 | 0,10 | 0,005 | 0,005 | — | 0,11 |

Примечание. В сплаве марки ЗлСрМ750—150 примесь Р не должна превышать 0,005 %.

ТАБЛИЦА П.4

| Марка | Ag, %, не менее | Примеси, % (по массе), не более | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Au | Σ Pt, Pd | Fe | Pb |
| СрА-1 | 99,99 | 0,0006 | 0,001 | 0,001 | 0,002 |
| СрА-2 | 99,98 | 0,0006 | 0,001 | 0,002 | 0,003 |

*Продолжение табл. П.4*

| Марка | Ag, %, не менее | Примеси, % (по массе), не более | | | | Всего |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Bi | Sb | Te | Zn | |
| СрА-1 | 99,99 | 0,001 | 0,001 | 0,002 | 0,002 | 0,01 |
| СрА-2. | 99,98 | 0,002 | 0,002 | 0,004 | 0,003 | 0,02 |

Примечания: Графа «Всего» включает сумму примесей, указанных в таблице, и примесей Cu, Rh, Ni.

Ag в слитках с содержанием основного вещества 99,999; 99,9999 % и более поставляются по отдельным техническим условиям.

*Химический состав материалов порошковой металлургии, содержащих серебро*

Химический состав серебросодержащих материалов порошковой металлургии приведен в табл. П.8 (ГОСТ 19725—74, ГОСТ 13333—83).

Эти материалы, как правило, применяются для изготовления электрических контактов.

*Химический состав платины и сплавов*

Химический состав Pt в порошке (ГОСТ 14837—79) приведен в табл. П.9.

Химический состав платины, поставляемой в слитках (ГОСТ 12341—81), приведен в табл. П.10.

ТАБЛИЦА П.5

| Марка | Ag, %, не менее | Примеси, % (по массе), не более | | | | | Всего |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Pb | Fe | Sb | Bi | Cu | |
| Ср999,9 | 99,99 | 0,003 | 0,004 | 0,001 | 0,002 | 0,008 | 0,01 |
| Ср999 | 99,9 | 0,003 | 0,035 | 0,002 | 0,002 | 0,015 | 0,1 |

Платина с более низким содержанием отдельных примесей поставляется по согласованию с потребителем.

В табл. П. 11 приведен химический состав изделий из платины (ГОСТ 13498—79). Поставляется в виде полос, ленты, фольги, проволоки, прутков, труб и других изделий.



ТАБЛИЦА П.6

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ СЕРЕБРА

| Марка | Компоненты, % | | | Примеси, %, не более | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Ag | Pt, Pd | Cu | Pb | Fe | Sb | Bi | Σ Pt, Ir, Σ Rh, Au | нормируемых примесей |
| СрМ970 | 97,0±0,3 | — | Ост. | 0,004 | 0,08 | 0,002 | 0,002 | — | 0,09 |
| СрМ960 | 96,0±0,3 | — | » | 0,004 | 0,08 | 0,002 | 0,002 | — | 0,09 |
| СрМ950 | 95,0±0,3 | — | » | 0,004 | 0,10 | 0,002 | 0,002 | — | 0,20 |
| СрМ940 | 94,0±0,3 | — | » | 0,004 | 0,10 | 0,002 | 0,002 | — | 0,20 |
| СрМ925 | 92,5±0,3 | — | » | 0,004 | 0,10 | 0,002 | 0,002 | — | 0,20 |
| СрМ916 | 91,6±0,3 | — | » | 0,004 | 0,10 | 0,002 | 0,002 | — | 0,25 |
| СрМ900 | 90,0±0,3 | — | » | 0,004 | 0,10 | 0,002 | 0,002 | — | 0,25 |
| СрМ875 | 87,5±0,3 | — | » | 0,004 | 0,10 | 0,002 | 0,002 | — | 0,30 |
| СрМ800 | 80,0±0,3 | — | » | 0,005 | 0,13 | 0,002 | 0,002 | — | 0,30 |
| СрМ770 | 77,0±0,5 | — | » | 0,005 | 0,13 | 0,002 | 0,002 | — | 0,30 |
| СрМ750 | 75,0±0,5 | — | » | 0,005 | 0,13 | 0,002 | 0,002 | — | 0,30 |
| СрМ500 | 50,0±0,5 | — | » | 0,005 | 0,13 | 0,002 | 0,002 | — | 0,30 |
| СрПл-4 | 96,0±0,4 | 4±0,4 Pt | — | 0,005 | 0,03 | — | — | 0,15 | 0,25 |
| СрПл-12 | 88,0±0,4 | 12±0,4 Pt | — | 0,005 | 0,03 | — | — | 0,15 | 0,25 |
| СрПд-20 | 80,0±0,4 | 20±0,4 Pd | » | 0,004 | 0,04 | — | 0,002 | 0,15 | 0,19 |
| СрПд-30 | 70,0±0,5 | 30±0,5 Pd | » | 0,004 | 0,04 | — | 0,002 | 0,15 | 0,19 |
| СрПд-40 | 60,0±0,5 | 40±0,5 Pd | » | 0,004 | 0,04 | — | 0,002 | 0,15 | 0,19 |
| СрПдМ-30-20 | 50,0±0,8 | 30±0,6 Pd | » | 0,004 | 0,04 | — | 0.002 | 0,15 | 0,19 |

Примечание. По согласованию с потребителем допускается изготовление сплава марки СрМ875 (вторичный) с содержанием суммы примесей до 1 %.

*ТАБЛИЦА П.7*

## ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПРИПОЕВ, СОДЕРЖАЩИХ СЕРЕБРО

| Марка | Компоненты, % | | | | | | | | | | Примеси, %, не более | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Ag | Cu | Zn | Sn | Mn | Sb | P | Cd | Ni | Pb | Pb | Fe | Bi | Σ определяемых примесей |
| ПСр72 | 72,0±0,5 | Ост. | — | — | — | — | — | — | — | — | 0,005 | 0,15 | 0,005 | 0,15 |
| ПСр71 | 71,0±0,5 | » | — | — | — | — | 1,0±0,2 | — | — | — | 0,005 | 0,15 | 0,005 | 0,15 |
| ПСр70 | 70,0±0,5 | 26,0±0,5 | Ост. | — | — | — | — | — | — | — | 0,100 | 0,15 | 0,005 | 0,20 |
| ПСрМО68—27—5 | 68,0±0,5 | Ост. | — | 5,0±0,5 | — | — | — | — | — | — | 0,005 | 0,15 | 0,005 | 0,15 |
| ПСр65 | 65,0±0,5 | 20,0±0,5 | Ост. | — | — | — | — | — | — | — | 0,120 | 0,15 | 0,005 | 0,20 |
| ПСр62 | 62,0±0,5 | 28,0±1,0 | — | Ост. | — | — | — | — | — | — | 0,005 | 0,15 | 0,005 | 0,15 |
| ПСр50 | 50,0±0,5 | Ост. | — | — | — | — | — | — | — | — | 0,005 | 0,15 | 0,005 | 0,15 |
| ПСр50Кд | 50,0±0,5 | 16,0±0,1 | 16,0±1,0 | — | — | — | — | Ост. | — | — | 0,120 | 0,15 | 0,005 | 0,20 |
| ПСрКдМ50—34—16 | 50,0±0,5 | Ост. | — | — | — | — | — | 34,0±1,0 | — | — | 0,005 | 0,15 | 0,005 | 0,15 |
| ПСр45 | 45,0±0,5 | 30,0±0,5 | Ост. | — | — | — | — | — | — | — | 0,100 | 0,15 | 0,005 | 0,30 |
| ПСрМЦКд45—15—16—24 | 45,0±0,5 | Ост. | 16,0±1,0 | — | — | — | — | 24,0±1,0 | — | — | 0,150 | 0,15 | 0,005 | 0,30 |
| ПСр40 | 40,0±1,0 | 16,7±0,7 | 17,0±0,8 | — | — | — | — | Ост. | 0,3±0,2 | — | 0,150 | 0,15 | 0,005 | 0,30 |
| ПСр37,5 | 37,5±0,5 | Ост. | 5,5±0,5 | — | 8,2±0,3 | — | — | — | — | — | 0,150 | 0,20 | 0,010 | 0,30 |
| ПСр25 | 25,0±0,3 | 40,0±1,0 | Ост. | — | — | — | — | — | — | — | 0,150 | 0,15 | 0,010 | 0,30 |
| ПСр25Ф | 25,0±0,5 | Ост. | — | — | — | — | 5,0±0,5 | — | — | — | 0,010 | 0,15 | 0,010 | 0,15 |
| ПСр15 | 15,0±0,5 | » | — | — | — | — | 4,8±0,3 | — | — | — | 0,200 | 0,15 | 0,010 | 0,30 |
| ПСр12М | 12,0±0,3 | 52,0±1,0 | Ост. | — | — | — | — | — | — | — | 0,150 | 0,15 | 0,010 | 0,30 |
| ПСр10 | 10,0±0,3 | 53,0±1,0 | » | — | — | — | — | — | — | — | 0,150 | 0,15 | 0,010 | 0,30 |
| ПСрО10—90 | 10,0±0,5 | — | — | Ост. | — | — | — | — | — | — | 0,200 | 0,15 | 0,010 | 0,30 |
| ПСрОСу8(ВПр—6) | 8,0±0,5 | — | — | » | — | 7,5±0,5 | — | — | — | — | 0,200 | 0,20 | 0,015 | 0,40 |
| ПСрМО5(ВПр—9) | 5,0±0,5 | 2,0±0,5 | — | — | — | 1,0±0,2 | — | — | — | — | 0,200 | 0,20 | 0,015 | 0,40 |
| ПСрОС3,5—95 | 3,5±0,4 | — | — | — | — | — | — | — | — | 1,0±0,3 | — | 0,15 | 0,010 | 0,15 |
| ПСр3 | 3,0±0,3 | — | — | — | — | — | — | — | — | Ост. | — | 0,15 | 0,010 | 0,15 |
| ПСрО3—97 | 3,0±0,3 | — | — | Ост. | — | — | — | — | — | — | 0,200 | 0,15 | 0,010 | 0,30 |
| ПСрОС3—58 | 3,0±0,4 | — | — | 57,8±1,0 | — | 0,5±0,3 | — | — | — | Ост. | — | 0,15 | 0,010 | 0,15 |
| ПСр3Кд | 3,0±0,5 | — | 1,0±0,5 | — | — | — | — | Ост. | — | — | 0,200 | 0,15 | 0,010 | 0,30 |
| ПСр2,5 | 2,5±0,3 | — | — | 5,5±0,5 | — | — | — | — | — | Ост. | — | 0,15 | 0,010 | 0,15 |
| ПСр2,5С | 2,5±0,2 | — | — | — | — | — | — | — | — | » | — | 0,15 | 0,010 | 0,15 |
| ПСр2 | 2,0±0,3 | — | — | 30,0±1,0 | — | — | — | 5,0±0,5 | — | » | — | 0,15 | 0,010 | 0,15 |
| ПСрОС2—58 | 2,0±0,3 | — | — | 58,8±1,0 | — | 0,5±0,3 | — | — | — | » | — | 0,20 | 0,015 | 0,20 |
| ПСр1,5 | 1,5±0,3 | — | — | 15,0±1,0 | — | — | — | — | — | » | — | 0,15 | 0,010 | 0,15 |
| ПСр1 | 1,0±0,2 | — | — | 35,0±1,0 | — | 0,9±0,4 | — | 2,5±0,5 | — | » | — | 0,20 | 0,015 | 0,20 |

Примечание. Содержание Zn в сплавах ПСр 72 и ПСр 50 должно быть не более 0,007 %.

ТАБЛИЦА П.8

## ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ СПЛАВОВ ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ, СОДЕРЖАЩИХ СЕРЕБРО

| Марка | Компоненты, % | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Ag | CdO | CuO | Ni | C (графит) | Cd | Fe | W |
| КМК-А00 | 99,9, не менее | — | — | — | — | — | — | — |
| КМК-А10м | 85,0±0,5 | Ост. | — | — | — | — | — | — |
| КМК-А20м | 90,0±0,5 | — | Ост. | — | — | — | — | — |
| КМК-А30 | 70,0±0,5 | — | — | Ост. | — | — | — | — |
| КМК-А30м | 70,0±0,5 | — | — | » | — | — | — | — |
| КМК-А31 | 60,0±0,5 | — | — | » | — | — | — | — |
| КМК-А31м | 60,0±0,5 | — | — | » | — | — | — | — |
| КМК-А32 | 68,0±0,5 | — | — | » | 3,0±0,3 | — | — | — |
| КМК-А40 | 95,0±0,5 | — | — | » | Ост. | — | — | — |
| КМК-А50 | 76,5±0,5 | — | — | 0,8±0,1 | — | Ост. | 0,4±0,1 | — |
| КМК-А45 | 45,0±3,0 | — | — | 2,5±1,0 | — | — | — | Ост. |
| КМК-А25 | 26,0±3,0 | — | — | 2,7±0,5 | — | — | — | » |

Примечание. В сплаве марки КМК—А25 примесь Cu не более 0,5%.

ТАБЛИЦА П.9

| Марка | Pt, % не менее | Примеси, %, не более | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Σ Pd, Ir, Rh, Ru | Au | Pb | Fe | Si | Sn | Al | Sb | всего |
| ПлАП—0 | 99,98 | 0,15 | — | — | 0,003 | 0,002 | — | — | — | 0,02 |
| ПлАП—1 | 99,95 | 0,025 | 0,005 | 0,005 | 0,011 | 0,005 | 0,001 | 0,005 | 0,001 | 0,05 |
| ПлАП—2 | 99,90 | 0,050 | 0,005 | 0,005 | 0,01 | 0,005 | 0,005 | 0,005 | 0,005 | 0,10 |

Примечание. Графа «всего» включает сумму примесей, указанных в таблице, и примесей Ag, Mg, Cu, Ni и летучих.

ТАБЛИЦА П.10

| Марка | Pt, %, не менее | Примеси, %, не более | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Σ Pd, Ir, Rh, Ru | Au | Pb | Fe | Si | Sn | Al | Sb | всего |
| ПлА-0 | 99,98 | 0,015 | 0,002 | 0,002 | 0,003 | 0,002 | 0,001 | 0,002 | 0,001 | 0,02 |
| ПлА-1 | 99,95 | 0,025 | 0,005 | 0,005 | 0,01 | 0,005 | 0,001 | 0,005 | 0,001 | 0,05 |
| ПлА-2 | 99,90 | 0,050 | 0,005 | 0,005 | 0,01 | 0,005 | 0,005 | 0,005 | 0,005 | 0,10 |

Примечание. Графа «всего» включает сумму примесей, указанных в таблице, и примесей Ag, Cu, Ni, Mg и Zn.

*ТАБЛИЦА П.11*

| Марка | Pt, %, не менее | Примеси, %, не более | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Σ Pd, %, не менее | Au | Pb | Si | Fe | всего |
| Пл99,93 | 99,93 | 0,04 | 0,008 | 0,006 | 0,005 | 0,010 | 0,07 |
| Пл99,9 | 99,9 | 0,07 | 0,01 | 0,006 | 0,006 | 0,010 | 0,10 |
| Пл99,8 | 99,8 | 0,13 | 0,01 | 0,006 | 0,006 | 0,025 | 0,20 |

Примечание. Графа «всего» включает сумму примесей, указанных в таблице, и примесей Ni, Al, Sb, Zn, Sn и Ag.

Химический состав основных сплавов на основе платины (ГОСТ 13498—79), которые поставляются промышленности в виде полос, лент, фольги, проволоки, прутков, труб и других изделий, приведен в табл. П.12.

*Химический состав палладия и сплавов*

Химический состав палладия, поставляемого в порошке (ГОСТ 14836—82), приведен в табл. П.13.

Химический состав Pd, поставляемого в слитках (ГОСТ 12340—81), приведен в табл. П.14.

Палладий с более низким содержанием отдельных примесей поставляется по согласованию с потребителем.

Химический состав палладия (ГОСТ 13462—79), поставляемого промышленности в виде полос, ленты, проволоки, фольги, прутков, трубок и других изделий, приведен в табл. П.15.

Химический состав основных сплавов на основе палладия (ГОСТ 13462—79), которые поставляются промышленности в виде полос, ленты, проволоки, фольги, прутков, трубок и других изделий, приведен в табл. П.16.

*Химический состав родия*

Химический состав родия в порошке (ГОСТ 12342—81) приведен в табл. П.17.

Химический состав родия в полуфабрикатах (ГОСТ 13096—67) в виде проволоки, прутков, полос, фольги и других изделий приведен в табл. П.18.

*Химический состав иридия*

Химический состав иридия в порошке (ГОСТ 12338—81) приведен в табл. П.19.

Химический состав иридия в полуфабрикатах (ГОСТ 13099—67) в виде полос, фольги, проволоки, прутка и других изделий приведен в табл. П.20.

*Химический состав рутения, осмия*

Рутений и осмий применяются в промышленности в виде порошка.

Химический состав рутения (ГОСТ 12343—79) приведен в табл. П.21.

Химический состав осмия в порошке (ГОСТ 12339—79) приведен в табл. П.22.

Определение химического состава благородных металлов и сплавов проводится методами, предусмотренными государственными стандартами и заводскими методиками, утвержденными в установленном порядке.



*Продукция из благородных металлов и сплавов*

Порошки из Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, Os выпускаются по ГОСТ 14837—79, ГОСТ 14836—82, ГОСТ 12342—82, ГОСТ 12338—81, ГОСТ 12343—79 и ГОСТ 12339—79 соответственно. Размер частиц порошка Pt и Pd не превышает 1,6 мм, Rh и Ir—0,8 мм, Ru и Os—1 мм. Порошки из Au и Ag поставляются по отдельным ТУ.

Слитки из Au, Ag, Pt и Pd поставляют по ОСТ 48-79—83, ОСТ 48-78—83, ГОСТ 12341—81 и ГОСТ 12340—81 соответственно. Форма слитка из Au и Ag трапецеидального сечения; масса 11—13,3 и 28—32 кг соответственно. Слитки из Pt и Pd прямоугольного сечения; масса 5,5 и 3,5 кг соответственно.

Полосы и листы из Au, Ag, Pt, Pd, Ir и сплавов поставляются промышленности по ГОСТ 7221—80, ГОСТ 24718—81 толщиной от 0,1 до 10 мм в твердом (нагартованном) и мягком (отожженном) состояниях.

Полосы из припоев, содержащих Ag, выпускаются по ГОСТ 19739—74 толщиной от 0,10 до 5,0 мм.

Фольга из Au, Ag, Pt, Pd, Rh, Ir и сплавов поставляется по ГОСТ 24552—81 и ГОСТ 24353—80 толщиной от 0,003 до 0,090 мм.

Аноды из Au и Ag выпускаются по ГОСТ 25475—82 и ГОСТ 25474—82 соответственно. Толщина анодов из Au от 0,1 до 5,0 мм, из Ag от 2 до 10 мм.

Сусальное золото и серебро выпускают по ГОСТ 6902—75.

Проволока из Au, Ag, Pt, Pd, Rh, Ir и сплавов общего назначения выпускается по ГОСТ 7222—75, ГОСТ 18389—73, ГОСТ 18390—73, ГОСТ 19351—74 соответственно. Проволоку из Au, Ag и сплавов выпускают диаметром от 0,02 до 10,0 мм, из Pt, Pd и сплавов — от 0,02 до 6,0 мм, из Rh — от 0,06 до 3,0 мм, из Ir — от 0,1 до 3,0 мм.

Проволоку из Pt и сплавов Pt с Rh для термоэлектрических термометров изготавливают по ГОСТ 10821—75 диаметром от 0,1 до 1,0 мм и поставляют комплектно.

Проволоку из Pt марок Пл0, Пл1, Пл2, Пл2А, Пл3 для термометров сопротивления и других целей поставляют по ГОСТ 21007—75 диаметром от 0,02 до 6,0 мм.

Проволоку из припоев, содержащих Ag, поставляют по ГОСТ 19746—74 диаметром от 0,15 до 6,0 мм.

Электрические контакты из благородных металлов и сплавов, в том числе из материалов порошковой металлургии, поставляют по ГОСТ 21932—76, ГОСТ 25852—83, ГОСТ 19725—74, ГОСТ 3884—77, ГОСТ 13333—83.

Катализаторные сетки из сплавов, содержащих Pt, выпускают по ГОСТ 3193—74 с количеством ячеек на 1 $см^2$ 1024 шт.

Технические изделия из благородных металлов и сплавов в виде лабораторной аппаратуры, принадлежностей, посуды поставляются промышленности по ГОСТ 6563—75.

*ТАБЛИЦА П.12*

## ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ПЛАТИНЫ

| Марка | Компоненты, % | | | | | | | Примеси, %, не более | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Pt | Ir | Rh | Pd | Ru | Cu | Ni | Σ Pd, Ir, Rh, Au | Σ Pd, Ir, Au | Σ Rh, Ir Au | Σ Ir, Au | Fe | Pb | Sb | Si | Zn | Σ нормируемых |
| ПлИ-5 | 94,7-95,3 | 4,7-5,3 | — | — | — | — | — | 0,15 | — | — | — | 0,04 | — | — | — | — | 0,19 |
| ПлИ-10 | 89,7-90,3 | 9,7-10,3 | — | — | — | — | — | 0,15 | — | — | — | 0,04 | — | — | — | — | 0,19 |
| ПлИ-15 | 84,6-85,4 | 14,6-15,4 | — | — | — | — | — | 0,15 | — | — | — | 0,04 | — | — | — | — | 0,19 |
| ПлИ-17,5 | 82,1-82,9 | 17,1-17,9 | — | — | — | — | — | 0,15 | — | — | — | 0,04 | — | — | — | — | 0,19 |
| ПлИ-20 | 79,5-80,5 | 19,5-20,5 | — | — | — | — | — | 0,15 | — | — | — | 0,04 | — | — | — | — | 0,19 |
| ПлИ-25 | 74,0-76,0 | 24,0-26,0 | — | — | — | — | — | 0,15 | — | — | — | 0,04 | — | — | — | — | 0,19 |
| ПлИ-30 | 69,0-71,0 | 29,0-31,0 | — | — | — | — | — | 0,15 | — | — | — | 0,04 | — | — | — | — | 0,19 |
| ПлРд-5 | 94,7-95,3 | — | 4,7-5,3 | — | — | — | — | — | 0,15 | — | — | 0,04 | — | — | — | — | 0,19 |
| ПлРд-7 | 92,7-93,3 | — | 6,7-7,3 | — | — | — | — | — | 0,15 | — | — | 0,04 | — | — | — | — | 0,19 |
| ПлРд-10 | 89,7-90,3 | — | 9,7-10,3 | — | — | — | — | — | 0,15 | — | — | 0,04 | — | — | — | — | 0,19 |
| ПлРд-20 | 79,6-80,4 | — | 19,6-20,4 | — | — | — | — | — | 0,15 | — | — | 0,04 | — | — | — | — | 0,19 |
| ПлРд-30 | 69,5-70,5 | — | 29,5-30,5 | — | — | — | — | — | 0,15 | — | — | 0,04 | — | — | — | — | 0,19 |
| ПлРд-40 | 59,5-60,5 | — | 39,5-40,5 | — | — | — | — | — | 0,15 | — | — | 0,04 | — | — | — | — | 0,19 |
| ПлПд-10 | 89,6-90,4 | — | — | 9,6-10,4 | — | — | — | — | — | 0,15 | — | 0,03 | — | — | — | — | 0,18 |
| ПлПд-15 | 84,5-85,5 | — | — | 14,5-15,5 | — | — | — | — | — | 0,15 | — | 0,03 | — | — | — | — | 0,18 |
| ПлПд-20 | 79,5-80,5 | — | — | 19,5-20,5 | — | — | — | — | — | 0,15 | — | 0,03 | — | — | — | — | 0,18 |
| ПлРу-8 | 91,6-92,4 | — | — | — | 7,6-8,4 | — | — | 0,20 | — | — | — | 0,04 | — | — | — | — | 0,24 |
| ПлРу-10 | 89,5-90,5 | — | — | — | 9,5-10,5 | — | — | 0,20 | — | — | — | 0,04 | — | — | — | — | 0,24 |
| ПлМ-2,5 | 97,2-97,8 | — | — | — | — | 2,2-2,8 | — | 0,20 | — | — | — | 0,035 | — | — | — | — | 0,23 |
| ПлМ-8,5 | 91,1-91,9 | — | — | — | — | 8,1-8,9 | — | 0,20 | — | — | — | 0,035 | — | — | — | — | 0,23 |
| ПлН-4,5 | 95,1-95,9 | — | — | — | — | — | 4,1-4,9 | 0,20 | — | — | — | 0,04 | — | — | — | — | 0,24 |
| ПлПдРд—4 — 3,5 | 92,2-92,8 | — | — | 3,8-4,2 | 3,3-3,7 | — | — | — | — | — | 0,05 | 0,03 | 0,013 | 0,005 | 0,007 | 0,01 | 0,11 |
| ПлРд-7,5 | 92,2-92,8 | — | 7,3-7,7 | — | — | — | — | — | 0,12 | — | — | 0,03 | 0,013 | 0,005 | 0,007 | 0,01 | 0,18 |
| ПлПдРдРу-15-3,5-0,5 | 80,3-81,7 | — | 3,1-3,9 | 14,5-15,5 | 0,2-0,8 | — | — | — | — | — | 0,05 | 0,03 | 0,013 | 0,005 | 0,007 | 0,01 | 0,11 |

*ТАБЛИЦА П.13*

| Марка | Pd, %, не менее | Примеси, %, не более | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Σ Pt, Ir, Rh, Ru | Au | Pb | Fe | Si | Sn | Al | Всего |
| ПдАП-0 | 99,98 | 0,015 | 0,002 | 0,002 | 0,003 | 0,002 | 0,001 | 0,002 | 0,02 |
| ПдАП-1 | 99,95 | 0,025 | 0,005 | 0,005 | 0,001 | 0,005 | 0,001 | 0,005 | 0,05 |
| ПдАП-2 | 99,90 | 0,050 | 0,010 | 0,010 | 0,02 | 0,005 | 0,005 | 0,005 | 0,10 |

Примечание. Графа «всего» включает сумму примесей, указанных в таблице, и примесей Ag, Cu, Ni, Mg, Zn и летучих.

*ТАБЛИЦА П.14*

| Марка | Pd, %, не менее | Примеси, %, не более | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Σ Pt, Ir, Rh, Ru | Au | Pb | Si | Fe | Sn | Al | всего |
| ПдА—0 | 99,98 | 0,015 | 0,002 | 0,002 | 0,002 | 0,003 | 0,001 | 0,002 | 0,02 |
| ПдА—1 | 99,95 | 0,025 | 0,005 | 0,005 | 0,005 | 0,01 | 0,001 | 0,005 | 0,05 |
| ПдА—2 | 99,90 | 0,050 | 0,010 | 0,005 | 0,005 | 0,02 | 0,005 | 0,005 | 0,10 |

Примечание. Графа «всего» включает сумму примесей, указанных в таблице, и примесей Ag, Cu, Ni, Mg.

*ТАБЛИЦА П.16*

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ПАЛЛАДИЯ

| Марка | Компоненты, % | | | | | Примеси, %, не более | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Pd | Ir | Ag | Co | Cu | Σ Pt, Rh, Au | Σ Pt, Ir, Rh, Au | Fe | Pb | Bi | Σ нормируемых примесей |
| ПдИ—10 | 89,7—90,4 | 9,6—10,3 | — | — | — | 0,18 | — | 0,05 | — | — | 0,23 |
| ПдИ—18 | 81,6—82,5 | 17,5—18,4 | — | — | — | 0,18 | — | 0,05 | — | — | 0,23 |
| ПдСр—20 | 79,5—80,5 | — | 19,5—20,5 | — | — | — | 0,19 | 0,05 | 0,004 | 0,002 | 0,25 |
| ПдСр—30 | 69,5—70,5 | — | 29,5—30,5 | — | — | — | 0,19 | 0,05 | 0,004 | 0,002 | 0,25 |
| ПдСр—40 | 59,5—60,5 | — | 39,5—40,5 | — | — | — | 0,19 | 0,05 | 0,004 | 0,002 | 0,25 |
| ПдСрК—35—5 | 59,2—60,8 | — | 34,4—35,6 | 4,5—5,5 | — | — | 0,19 | 0,05 | 0,003 | 0,002 | 0,24 |
| ПдСрМ—36—4 | 59,2—60,8 | — | 35,4—36,6 | — | 3,5—4,5 | — | 0,19 | 0,04 | 0,003 | 0,002 | 0,23 |

*ТАБЛИЦА П.17*

| Марка | Rh, %, не менее | Примеси, %, не более | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Σ Pt, Pd, Ir, Ru, Os | Au | Ag | Pb | Fe | Ba | Si | Mg | летучие | всего |
| РдА-0 | 99,97 | 0,01 | 0,002 | 0,002 | 0,004 | 0,01 | 0,004 | 0,004 | 0,001 | 0,01 | 0,03 |
| РдА-1 | 99,95 | 0,02 | 0,002 | 0,003 | 0,005 | 0,01 | 0,005 | 0,005 | 0,001 | 0,01 | 0,05 |
| РдА-2 | 99,90 | 0,03 | 0,002 | 0,003 | 0,005 | 0,02 | 0,005 | 0,005 | 0,003 | 0,02 | 0,10 |

Примечание. Графа «всего» включает сумму примесей, указанных в таблице, и примесей Cu, Ni, Ti и Al.

*ТАБЛИЦА П.15*

| Марка | Pd, %, не менее | Примеси, %, не более | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Σ Pt, Ir, Rh | Au | Pb | Si | Fe | всего |
| Пд99,9 | 99,90 | 0,06 | 0,006 | 0,006 | 0,005 | 0,03 | 0,10 |
| Пд99,8 | 99,80 | 0,13 | 0,01 | 0,006 | 0,006 | 0,04 | 0,20 |

Примечание. Графа «всего» включает сумму примесей, указанных в таблице, а также примеси Ni и Sn.

*ТАБЛИЦА П.18*

| Марка | Rh, %, не менее | Примеси, %, не более | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Σ Pt, Pd, Ir | Au | Fe | Pb | Si | Ba | всего |
| Рд99,9 | 99,90 | 0,05 | 0,01 | 0,02 | 0,01 | 0,01 | 0,005 | 0,10 |
| Рд99,8 | 99,80 | 0,09 | 0,03 | 0,02 | 0,02 | 0,03 | 0,01 | 0,20 |

Примечание. Графа «Всего» включает сумму примесей, указанных в таблице, и примесей Ni, Cu и Al.

*ТАБЛИЦА П.19*

| Марка | Ir, %, не менее | Примеси, %, не более | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Σ Pt, Pd, Ru, Rh, Os | Au | Pb | Fe | Si |
| ИА-0 | 99,97 | 0,010 | 0,002 | 0,004 | 0,002 | 0,002 |
| ИА-1 | 99,95 | 0,020 | 0,002 | 0,005 | 0,01 | 0,002 |
| ИА-2 | 99,90 | 0,045 | 0,002 | 0,010 | 0,02 | 0,005 |

*Продолжение*

| Марка | Ir, %, не менее | Примеси, %, не более | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Ba | Mg | Al | летучие | всего |
| ИА-0 | 99,97 | 0,002 | 0,001 | 0,004 | 0,01 | 0,03 |
| ИА-1 | 99,95 | 0,002 | 0,001 | 0,004 | 0,01 | 0,05 |
| ИА-2 | 99,90 | 0,005 | 0,003 | 0,005 | 0,01 | 0,10 |

Примечание. Графа «всего» включает сумму примесей, указанных в таблице, и примесей Ag, Ni, Cu.

ТАБЛИЦА П.20

| Марка | Ir, %, не менее | Примеси, %, не более | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Σ Pt, Pd, Rh | Au | Fe | Pb | Si | Ba | всего |
| И99,9 | 99,90 | 0,05 | 0,01 | 0,02 | 0,01 | 0,01 | 0,005 | 0,10 |
| И99,8 | 99,80 | 0,09 | 0,03 | 0,03 | 0,02 | 0,02 | 0,01 | 0,20 |

Примечание. Графа «всего» включает сумму примесей, указанных в таблице, и примеси Ni, Cu, Al.

ТАБЛИЦА П.21

| Марка | Ru, %, не менее | Примеси, %, не более | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Au | Fe | Pb | Ba | Si | Al | всего |
| РуА-0 | 99,97 | 0,002 | 0,003 | 0,003 | 0,002 | 0,003 | 0,002 | 0,03 |
| РуА-1 | 99,95 | 0,002 | 0,01 | 0,005 | 0,005 | 0,005 | 0,005 | 0,05 |
| РуА-2 | 99,90 | 0,002 | 0,02 | 0,010 | 0,005 | 0,010 | 0,005 | 0,10 |

Примечание. Графа «всего» включает сумму примесей, указанных в таблице, и примесей Ag, Cu, Ni, Mg, Pt, Pd, Rh, Ir, $O_2$ и летучих примесей.

ТАБЛИЦА П.22

| Марка | Os, %, не менее | Примеси, %, не более | | |
|---|---|---|---|---|
| | | Au | Fe | всего |
| ОсА-0 | 99,97 | 0,002 | 0,01 | 0,03 |
| ОсА-1 | 99,95 | 0,002 | 0,01 | 0,05 |
| ОсА-2 | 99,90 | 0,002 | 0,03 | 0,10 |

Примечание. Графа «Всего» включает сумму примесей, указанных в таблице, и примесей Pt, Pd, Ir, Rh, Ag, Cu, Ni, Si, Al, Mg, Ba, Na.

## 2. Электролиты и реактивы для выявления структуры благородных металлов и их полировки

### 2.1. Выявление структуры благородных металлов

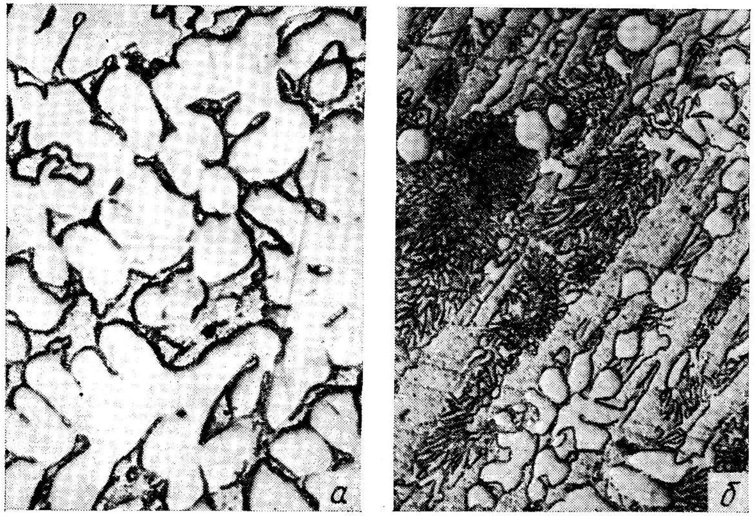
*Выявление структуры благородных металлов химическим методом*

Благородные металлы обладают высокой коррозионной стойкостью, поэтому выявление их структуры представляет собой в ряде случаев непростую задачу.

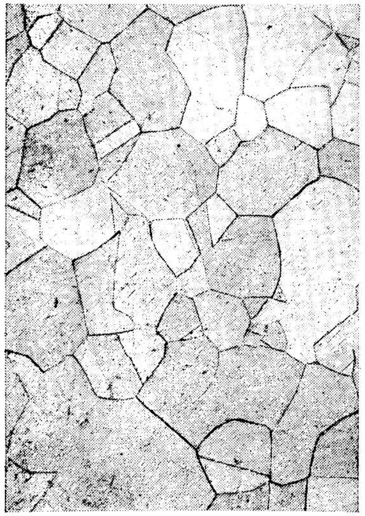
Химический метод выявления структуры наиболее прост и доступен для исследователей и в ряде случаев имеет высокую ценность при прямом изучении макро- и микроструктуры.

Данным способом успешно решаются вопросы по изучению структуры литых металлов и их сплавов, распределению фаз и включений,

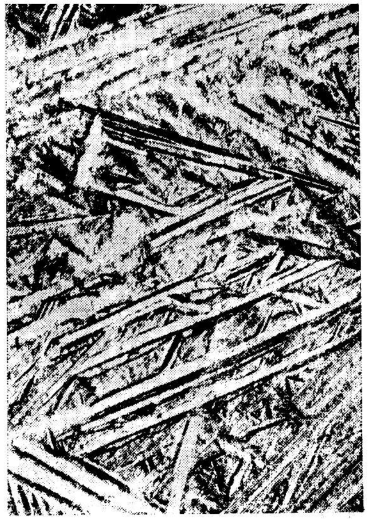





П.1. Микроструктура сплавов Pt—Gd с 31,3 % (по массе) Gd (*а*) и 33,7 % (по массе) Gd (*б*), литое состояние, реактив для электротравления № 7. ×630

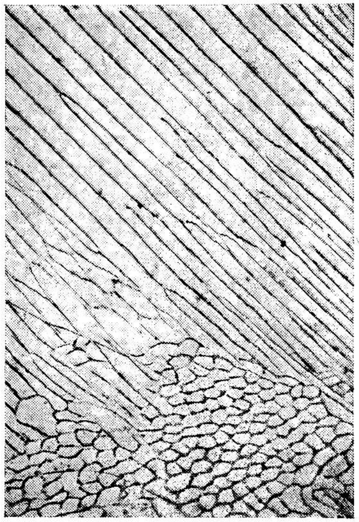


П.2. Микроструктура отожженного при 850 °С сплава Pd—5Pb. Реактив для химического травления № 27. ×100

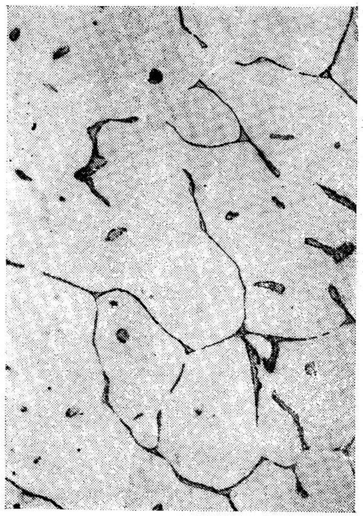


П.3. Микроструктура закаленного с 1000 °С сплава PdTi. Реактив для химического травления № 27. ×200

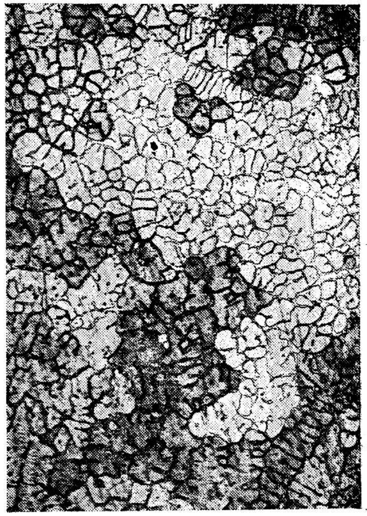
П.4. Микроструктура отожженного после деформации на 10 % сплава Pd—6Ru. Реактив для химического травления № 27. ×100



П.5. Микроструктура литого сплава Pd—In—Ru. Реактив для химического травления № 27. ×200



П.6. Микроструктура отожженного при 1000 °С сплава Ru — 1 % (ат.). Реактив для электротравления № 14. ×340



П.7. Микроструктура сплава. Реактив для химического травления № 27. ×125



*ТАБЛИЦА П.23*

РЕАКТИВЫ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ [896]

| Реактив, № | Металл | Состав, реактива | Особенности применения |
|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 1 | Au и его сплавы | Состав . . I II III<br>$HNO_3$, мл 10 10 10<br>HCl, мл . 30 100 50<br>Вода (дистил.), мл — — 60 | Состав I готовят за 24 ч до употребления; травят натиранием тампоном 5—60 с, иногда с добавлением глицерина. Составы II и III применяют холодными и нагретыми. Состав III может дать пленку, удаляемую раствором $NH_4OH$ |
| 2 | Сплавы Au с Zn, Cd, Pb и др. | 1,25 г иода кристаллического; 1,25 г иодистого калия; 1,25 мл воды; 100 мл этилового спирта | Образующуюся пленку удаляют водным раствором $NaHSO_2$ |
| 3 | Au | 5 мл азотной кислоты; 20—30 мл соляной кислоты; 20—30 мл глицерина | Натирание тампоном несколько мин |
| 4 | Сплавы Au с Ni | Насыщенный водный раствор сернистого калия | Погружение в течение 1—5 мин |
| 5 | Au и его сплавы | 50 мл 5—20 %-ного р-ра цианистого калия; 50 мл 5—20 %-ного р-ра персульфата аммония | Погружение или смачивание тампоном. Возможно добавление 1—2 мл 3 %-ного р-ра иодистого калия в воде |
| 6 | Au | 2 г брома; до 100 мл соляной кислоты | 1—30 мин |
| 7 | Выявление монокристальности Au | $KCN(NH_4)_2S_2O_8$ | — |
| 8 | Ag и серебряные припои | Персульфат аммония 10 %-ный водный р-р (надсернокислый аммоний) | Травление до 15 мин |
| 9 | Сплавы Ag с Zn, Pb, As и др. | 1—50 г иода; 100 мл этилового спирта. Соляная кислота в зависимости от состава сплава | — |
| 10 | Серебряные припои | 2%-ный водный раствор хлорного железа | 10—60 с |

| 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|
| 11 | Сплавы Ag с Cu | 2%-ный водный раствор хлорного железа; 20—30 мл перекиси водорода. | Непосредственно перед употреблением |
| 12 | Сплавы Ag | 5—20 г трехокиси хрома; до 100 мл воды | Травление погружением 1—30 с |
| 13 | Ag и сплавы (полирование) | 10 г трехокиси хрома; 10 мл соляной кислоты; 100 мл воды | Соляную кислоту добавлять перед употреблением |
| 14 | Сплавы Ag с Zn, Cd | 3 г трехокиси хрома; 2,5—5 мл серной кислоты; 75 мл воды | Для выявления фигур травления на Ag следует травление чередовать с полировкой |
| 15 | Сплавы Ag | 5 мл уксусной кислоты; до 100 мл этилового спирта | Погружение или натирание |
| 16 | Ag плоскости (100) и (111) | 5 г азотнокислого серебра; до 100 мл воды | Натирание тампоном |
| 17 | Ag и сплавы с Pd, Ni | 100 мл 25%-ного раствора гидроксида аммония; до 100 мл перекиси водорода; 100 мл воды | Погружение в свежеприготовленный раствор до 1 мин и более; кол-во воды можно уменьшить |
| 18 | Ag и его сплавы | А. 100 мл воды; 100 мл фосфорной кислоты<br>Б. 10 мл насыщенного раствора трехокиси хрома; 5 мл соляной кислоты; 80 мл воды | Перед употреблением к раствору А добавляют 1—2 мл раствора Б. Травят погружением до 2 мин. Предварительно полируют в растворе хромовой кислоты. Применяют для изучения дислокационной структуры |
| 19 | Ag, плоскости (100), (110) и (111) | 5 г цианистого калия; 0,5 мл перекиси водорода; до 100 мл воды | |
| 20 | Ag и его сплавы | А. 50 мл азотной кислоты; 2 г двухромовокислого калия; 50 мл воды;<br>Б. 1,5 г сернокислого натрия; 20 г оксида хрома; 100 мл воды | 20%-ный водный раствор А и Б в равных объемах наносят на шлиф тампоном до образования пленки, которую смывают водой. Если пленка пристает плотно к поверхности шлифа, добавить р-р А, если ее нет — р-р Б |
| 21 | Ag, плоскости (100), (110), (111) | 1 г брома; 15 мл уксусной к-ты ледяной; 25 мл соляной кислоты; 90 мл воды | |





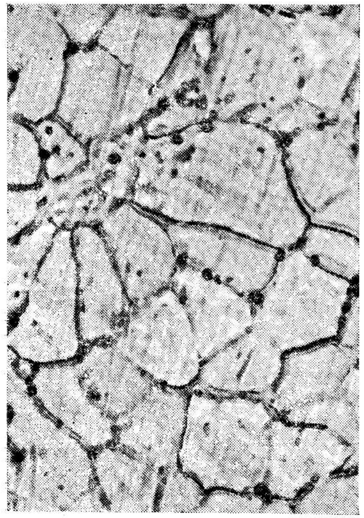
| 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|
| 22 | Ag и его сплавы | 100 мл двухромовокислого калия; 2 мл хлористого натрия; 10 мл серной кислоты; 1000 мл воды | |
| 23 | Ag, монокристаллы | Концентрированная серная кислота | $t = 50—60$ °C |
| 24 | Ag, монокристаллы | Насыщенный р-р двухромовокислого калия в 50%-ной серной кислоте | |
| 25 | Pt и ее сплавы | 100 г гидроксида калия; 10 г азотнокислого калия; сернокислый калий; а также реактивы № 1, 3, 6 | Травление несколько мин. в расплаве |
| 26 | Pd и сплавы | Азотная кислота | Подогреть и травить 2—3 мин |
| 27 | Pd и сплавы | Насыщенный раствор брома в спирте | Натирание тампоном |
| 28 | Сплавы Pd с Cu | 3 г брома; до 100 мл воды | — |
| 29 | Pd и сплавы | 48 % азотной кислоты; 2 % соляной кислоты; 50 % воды; а также реактивы № 3, 5, 17 | Натирание тампоном |
| 30 | Сплавы иридия | Реактив № 5 | — |
| 31 | Сплавы осмия | Реактив № 3, 5 | — |

диффузионных процессов, полноты превращений при термической обработке, фрактографии. Ниже приводятся реактивы для химического травления структуры благородных металлов, состав которых опубликован в научно-технической литературе (табл. П. 23). Необходимо отметить, что структура тугоплавких благородных металлов химическим методом практически не выявляется.

## 2.2. Электролитическое полирование и травление благородных металлов

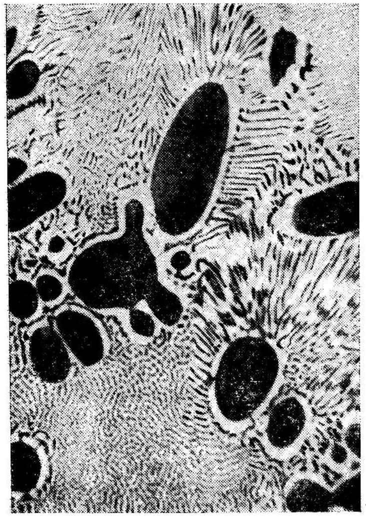
Электролитические методы обработки металлографических шлифов включают операции электротравления и электрополирования. Электролиты, в которых проводится электрополирование, могут быть использованы и для электротравления (как правило, при меньших значениях плотностей тока). Электрополирование находит все большее применение в промышленности для получения блестящей, полированной поверхности изделий.

*Факторы, влияющие на процесс электролитической обработки.* Процесс электролитической обработки включает ряд этапов: подготовку исходной поверхности методом полирования или тонкого шлифова-



П.8. Микроструктура литого Ir с 0,05 % ZrC. Реактив для электротравления № 7. ×500

П.9. Микроструктура литого сплава Rh—5Os. Реактив для электротравления № 7. ×200



П.10. Микроструктура сплава RuAl. Реактив для электротравления № 15. ×200

П.11. Микроструктура сплава Ru—0,5C. Реактив для электротравления № 7. ×200



ния; подбор состава электролита; подбор режима работы, т. е. температуры, времени электрического режима; выполнение операций по прекращению действия электролита.

Электрополирование применяют обычно для повышения чистоты обработки поверхности на 2—3 класса. Для промышленных изделий предварительно обработанная поверхность должна соответствовать 7—9 классу. Для изучения металлографических шлифов достаточен более низкий класс обработки поверхности, так как сохраняющийся рельеф не мешает проведению исследований.

Для электрополирования листового материала, подвергавшегося предварительной деформации, механическую подготовку поверхности можно не проводить. При изучении неметаллических включений необходимо проводить довольно тонкую предварительную механическую полировку образцов с последующим кратковременным электрополированием для предотвращения выкрашивания хрупкой фазы.

Важное значение имеет тепловой и электрический режим работы. При низкой температуре обычно увеличивается вязкость электролита, процесс растворения замедляется и начинает проявляться травящее действие электролита. При высокой температуре резко возрастает скорость растворения, а перегрев прианодного слоя вызывает газообразование и ухудшение полирующей способности электролита.

Для каждой системы металл — электролит существует оптимальная плотность тока, обеспечивающая получение поверхности требуемого качества. Если плотность тока ниже или выше оптимальной, то происходит процесс травления с выявлением или без выявления структуры соответственно.

*Реактивы для электрополирования благородных металлов*

Благородные металлы не полируются в большинстве общеизвестных электролитов; количество электролитов для них весьма ограничено.

Ниже приводятся электролиты для электрополирования благородных металлов (табл. П.24).

*Реактивы для электротравления благородных металлов и сплавов*

Для выявления структуры чистых металлов, сплавов, соединений, тонкой структуры монокристаллов платиновой подгруппы в основном применяются методы электротравления, так как химическими методами выявить структуру затруднительно (рис. П.1 — П.21). В табл. П.25 приводятся составы электролитов и режимы электротравления.

П.12. Микроструктуры Ru после горячей деформации. Реактив для электротравления № 15. ×150

ТАБЛИЦА П.24

ЭЛЕКТРОЛИТЫ И РЕЖИМЫ ЭЛЕКТРОПОЛИРОВАНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ [897]

| № п/п | Состав электролита | Режим работы: напряжение, В | плотность тока, А/дм² | t, °C | время, мин | катод |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| | *Золото и его сплавы* | | | | | |
| 1. | Хлорид золота (или соляная кислота) — 0,5 %; цианистый калий 10 %; ост. вода (образцы движущиеся) | 1,5 | 15—20 | 25—30 | 1—4 | Медь |
| 2. | Цианистый калий — 67,5 г/л; сегнетова соль — 15 г/л; фосфорная кислота ($d$=1,69) — 18,5 г/л; аммиак ($d$=0,9) — 2,5 г/л (перемешивание электролита) | 5—10 | 100—150 | 60 | 1—3 | Графит |
| 3. | Цианистый калий — (4—8) % (по массе); желтая кровяная соль — (4—20) % (по массе); дифосфат натрия — (1—5) % (по массе); едкое кали — (0,2—1,5) % (по массе); ост. вода | 50—150 | 50—150 | 60—95 | Неск. | — |
| 4. | Хлористое золото — 2,5 г; цианистый калий — 4 г; углекислый калий — 2 г; вода — 50 мл | 7,5 | 120 | 20—30 | 2—4 | Тантал |
| 5. | Состав: *1* / *2*<br>Цианистый калий, г . . . 67,5 / 75<br>Виннокислый калий или натрий, г . . . 15 / 16<br>Желтая кровяная соль, г . 15 / 19<br>Фосфорная кислота (твердая), г . . . 22,5 / 16<br>Аммиак, раствор, мл . . . 2,5 / 3,5<br>Цианистая медь, г . . . — / 4<br>Вода, мм . . . 1000 / 1000<br>(анод вращающийся; раствор надо пополнять свежим цианидом) | 1,9—10<br>1,9—10 | 150<br>10—50 | 60<br>40—50 | 1—2<br>2—4 | Графит<br>» |
| 6. | Тиомочевина — 25; серная кислота ($d$=1,84) — 3 г; уксусная кислота (ледяная) — 10 г | 6—12 | 1,5—3,5 | 20—45 | 1—5 | Графит |
| 7. | Тиомочевина — 50 г/л; серная кислота — 5 г/л | 6—12 | 3,5—6,5 | 50—60 | 2—5 | » |
| 8. | Тиомочевина — 25 г/л; серная кислота ($d$=1,84) — 3 мл/л; винная кислота — 10 г/л (для повышения растворимости тиомочевины добавляют антипиен) | 6—12 | — | — | — | Графит |
| 9. | Сернокислая медь — (10—20) г; тиомочевина — (30—80) г; лимонная или уксусная кислота — (100—150) г; ортофосфорная кислота — (300—800) г/л | — | 3—4 | 5—70 | 0,5 | [898] |
| 10. | Серная кислота — (10—75) г/л; тиомочевина — (60—95) г/л; роданистый аммоний — (2,5—250) г/л; молочная кислота — (2,5—10,0) г/л | — | 6,5—30 | 22—50 | 1—2 | [899] |
| | *Серебро и его сплавы* | | | | | |
| 11. | Цианистосеребряный калий — 32,4 г; цианистый калий — 19,5 г; углекислый калий — 41,5 г; вода — 1000 мм (образец равномерно движется через раствор со скоростью 50—100 см/мин) | 2,5 | 3,3 | 20 | 15—60 | Серебро |
| 12. | Цианистое серебро — 20 г/л; цианистый калий — 30 г/л, | 1,2—1,3 | 1—1,2 | 18—25 | 3—4 | » |

*Продолжение табл. П.24*

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 13. | Цианистый натрий — 100 г, желтая кровяная соль — 100 г; вода — 100 мл | 2,5 | 0,5—3,0 | 20 | Неск. | » |
| 14. | Цианистый калий — 9 %; вода — 91 % (интенсивное движение образца) | 40—60 | 200 | 20 | 1—2 | » |
| 15. | Цианистое серебро — 35 г; цианистый калий — 37 г; углекислый калий — 38 г; вода — 1000 мл | 2,5—3 | 1—2 | 20 | 10 | » |
| 16. | Хлорная кислота ($d$=1,2) — 200 см³; этиловый спирт — 700 см³; глицерин — 100 см³ (интенсивное перемешивание электролита) | 45—70 | 150 | 20 | 0,31 | — |
| | *Платина* | | | | | |
| 17. | Водный р-р хлористого калия — 120 ч. (по массе); соляная кислота — 1 ч. (по массе); хлористый аммоний — (10—20) ч. (по массе) | 3 | Переменный ток | | | Платина |
| 18. | Насыщенный р-р хлорида кальция ($d$==1,46 или 1,43 г/см³) — 100 мл; вода — 73 мл; соляная кислота конц. 6 мл (перед охлаждением р-р выдержать 1 ч при $t_{комн}$) | 10 | 3 | 35—45 | — | » |
| 19. | Соляная кислота, 35%-ный р-р | 3,6 | Переменный ток | | | Платина или свинец |
| 20. | Цианистый калий — 1 г; водный р-р аммиака — 5 мл; глицерин — 5 мл | 1—5 | Переменный ток | | | — |
| 21. | Цианистый калий, 20 %-ный р-р | 3 | То же | | | Платина |

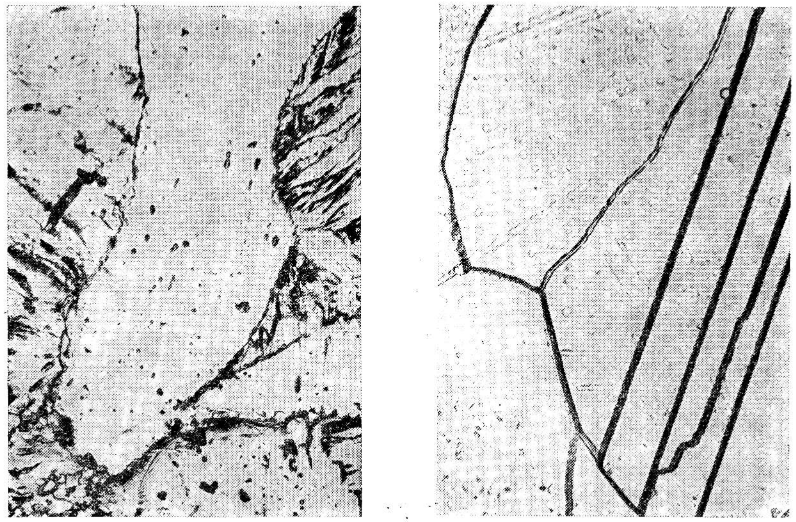


| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 22. | Хлористый натрий — 50 % (по массе); хлористый калий — 50 % (по массе) | 1—3 | 10—15 | 660—600 | 3—6 | » |
| 23. | Хлористый магний — 52 % (по массе); хлористый калий — 48 % (по массе) | 2—3 | 10—15 | 440 | 3—6 | » |
| 24. | Фтористый калий — 83 % (по массе); фтористый натрий — 17 % (по массе) | 2—4 | 10—15 | 440 | 3—6 | » |
| | *Палладий и его сплавы* | | | | | |
| 25. | Соляная кислота, 10 %-ный р-р | 3,6 | Переменный ток | | | Платина или свинец |
| 26. | Соляная кислота — 3 ч. (по массе); азотная кислота — 7 ч. (по массе) | 3 | То же | | | Платина |
| | *Сплавы палладия с индием* | | | | | |
| 27. | Хлорная кислота (57 %-ная) — 4 ч. (по массе); соляная кислота конц. — 1 ч. (по массе); вода — 5 ч. (по массе) | — | 0,1 | 20—60 | 5 | Родий или платина |
| | *Иридий* | | | | | |
| 28. | Насыщенный водный р-р хлорида калия 100 ч. (по массе); соляная кислота — 6 ч. (по массе); вода — 73 ч. (по массе) | 12→3 | Переменный ток | | | |
| | | | — | 20—30 | | |
| 29. | Последовательное полирование в насыщенном растворе: хлорид натрия — 80 %; соляная кислота — 20 %; затем в электролите № 18 | | Переменный ток | | | |

*Продолжение табл. П.24*

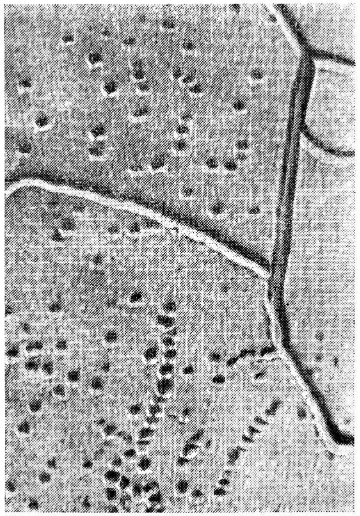
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 30. | Насыщенный р-р хлорида кальция | 100 | | » » | | [902] |
| 31. | Углекислый аммоний, насыщенный р-р | 30 | — | 20—30 | | Иридий [903] |
| 32. | Цианистый калий, 20 %-ный водный р-р | 2—15 | Переменный ток | | | [9] |
| 33. | Соляная кислота — 1 ч.; азотная кислота — 1 ч.; ортофосфорная кислота — 2 ч. | 5—15 | | » » | | Иридий [9] |
| 34. | Электролит № 22 | 5 | 0,05 | — | 800 | » [9] |
| | | *Родий* | | | | |
| 35. | Азотнокислый натрий — 1 ч.; хлорид натрия — 1 ч. | — | Переменный ток | | | |
| | | *Рутений* | | | | |
| 36. | Хлорная кислота, 10 %-ный раствор | 24 | Переменный ток | 20—60 | 10 | Нержавеющая сталь [904] |
| 37. | Хлорид калия или едкое кали, 25 %-ный раствор | 15—30 | Переменный ток | | | [9] |
| 38. | Реактив 18 | 10—7 | 20—10 | 0 | — | [905] |
| | | *Осмий* | | | | |
| 39. | Ортофосфорная кислота, 20 %-ный р-р; перекись водорода (несколько капель), а также реактив № 19 | 24 | — | 20—60 | 10 | Тантал [906] |





П.13. Микроструктуры Rh, отожженного после деформации. Реактив для электротравления № 8. ×100

П.14. Микроструктура литого Ru после бестигельной плавки. Реактив для электротравления № 14. ×150

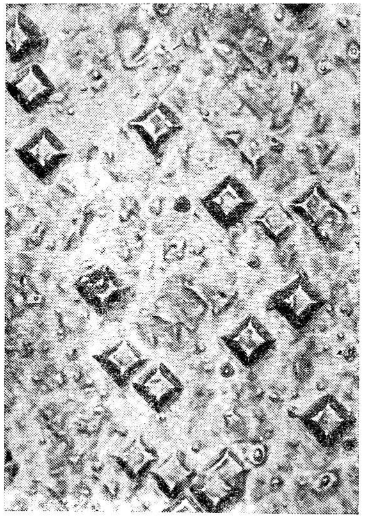


П.15. Субструктура монокристалла Pd, выявленная в 10 %-ном растворе (1 ч. $HNO_3$+1 ч. HCl) при постоянном токе. ×200

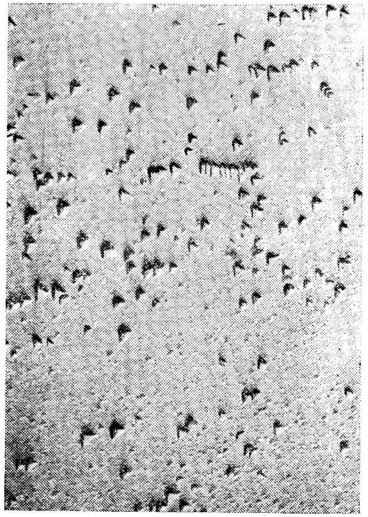
ТАБЛИЦА П.25

ЭЛЕКТРОЛИТЫ И РЕЖИМЫ ЭЛЕКТРОТРАВЛЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

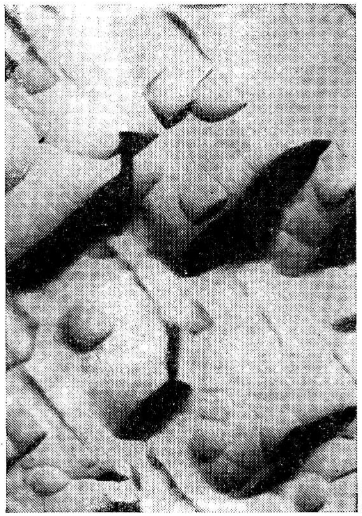
| № п/п | Состав электролита | Режим работы: напряжение, В | плотность тока, $10^{-2}$ А/м² | температура, °С | время, мин | катод |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| | *Золото и его сплавы* | | | | | |
| 1. | Соляная кислота — (10—30) %-ный раствор или 5 %-ный раствор цианистого калия | 6 | 2—10 | 20—30 | 0,5 | Графит |
| 2. | Цианистый калий — 100 г/л | Переменный ток 24 | — | — | — | Графит |
| | *Серебро и его сплавы* | | | | | |
| 3. | Пиросернистокислый калий 40 г/л; серноватистокислый натрий 80 г/л | Постоянный ток — | — | 20 | 0,5—1 | [264] |
| | *Платина и ее сплавы* | | | | | |
| 4. | Соляная кислота ($d$=1,19) конц. | 6—12 | 50 | 15—20 | 0,1 | Графит |
| 5. | Соляная кислота — 20 мл; вода — 80 мл; хлористый натрий — до насыщения р-ра | 4—8 | 2—20 | 20—25 | 0,1—0,2 | |
| 6. | Насыщенный р-р цианистого калия | Переменный ток 10 | — | 20—30 | 0,5 | Графит |
| 7. | Соляная кислота 25 %-ный раствор | Переменный ток | | | | » |
| | *Палладий и его сплавы* | | | | | |
| | Реактив № 12 | | | | | |
| | *Родий и его сплавы* | | | | | |
| 8. | 10 %-ный р-р соляной кислоты; Несколько капель перекиси водорода (тонкая структура монокристалла родия) | Переменный ток 10—20 | — | 20—30 | 1—2 | Платина |
| 9. | Соляная кислота — 1 ч.; насыщенный р-р хлорида натрия — 4 ч. (выявление монокристальности и границ зерен чистого родия) | Переменный ток При токе 5 А | | | 10 | » |
| 10. | Железосинеродистый калий — 1 ч.; едкое кали — 10 ч. | Переменный ток При токе 5 А | | 20—50 | 10 | Платина [9] |
| 11. | Хлорное железо — 1 ч.; соляная кислота 4 ч. | Переменный ток — | — | 20—60 | — | Платина [9] |
| 12. | Бромистоводородная кислота или ее водный раствор (перед травлением образец прогревают в кипящей воде); (определяют микроструктуру родия и его сплавов) | — | 0,41 | — | 2—5 | Платина [907] |
| | *Иридий и его сплавы* | | | | | |
| 13. | Едкий натр, 10%-ный р-р; реактив № 10 и 11 | Переменный ток 5—6 | | | | |
| | *Рутений и его сплавы* | | | | | |
| | Реактив № 9, 10, 11, 13 | | | | | |
| 14. | Насыщенный р-р щавелевой кислоты | Переменный ток 10 | — | 20—30 | 0,5—1 | Нержавеющая сталь |
| 15. | Хлорная кислота 10 % | Переменный ток 5—10 | — | 20—50 | 0,5—1 | То же [904] |
| | *Осмий и его сплавы* | | | | | |
| 16. | Ортофосфорная кислота, 15 %-ный р-р | Переменный ток 10 | — | 20—50 | 0,5—1 | Тантал [906] |
| 17. | Азотная кислота, 15 %-ный р-р; реактив № 1 | Переменный ток 5—10 | — | 20—50 | 0,1—1 | — |



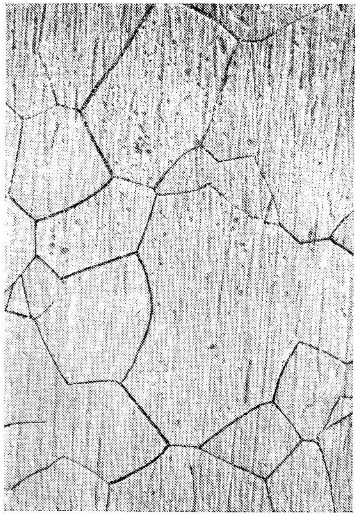
П.16. Фигуры травления на плоскости (100) монокристалла Pd. Реактив для электрополировки № 27. ×800



П.17. Фигуры травления на монокристалле сплава Pd—5In. Реактив для электрополировки № 27. ×500

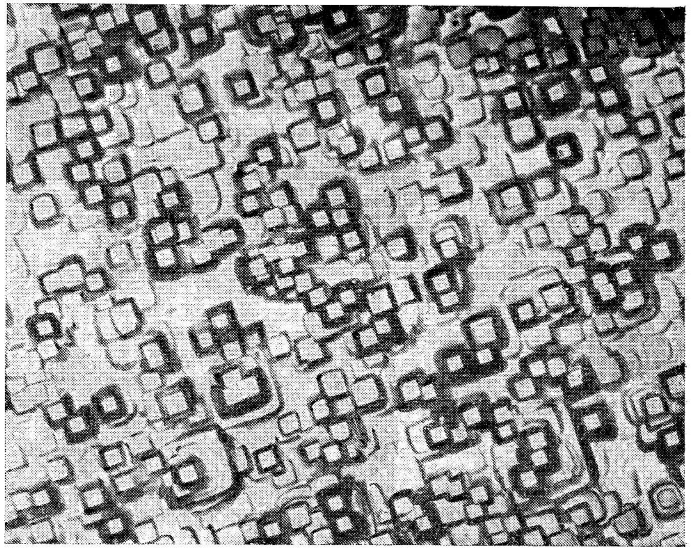


П.18. Фигуры травления на плоскости (100) монокристалла Rh. Реактив для электротравления № 8. ×200

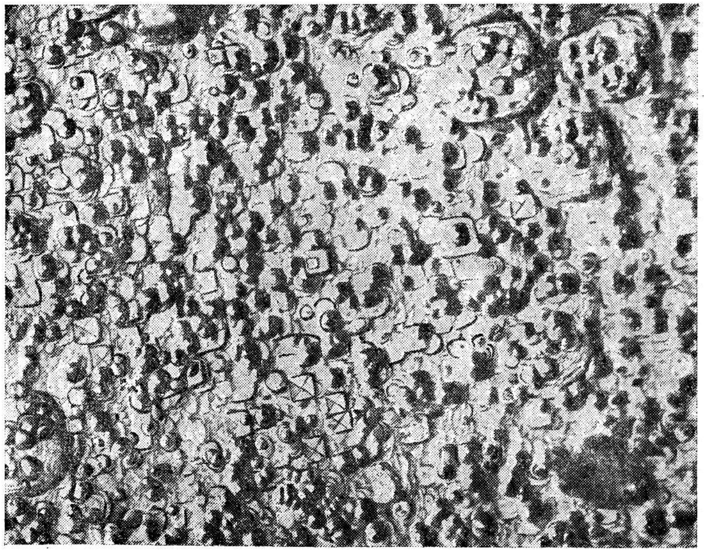


П.19. Микроструктура поликристаллического Ir. Травление в 10 %-ном растворе HCl. Постоянный ток. ×500





П.20. Фигуры травления на плоскости (100) монокристалла. Травление в 10 %-ной HCl катод—графит; переменный ток 5 А, $U$=40 В. ×1000



П.21. Фигуры травления монокристалла Ir, выявленные в 10 %-ном растворе (1 ч. $HNO_3$+1 ч. HCl) при постоянном токе. ×500

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК


1. *Healy J. F.* — J. Metals, 1979, v. 31, № 8, p. 11—13.
2. *Аникин А. В.* Желтый дьявол. М.: Молодая Гвардия, 1978. 207 с.
3. *Малышев В. М., Румянцев Д. В.* Золото. М.: Металлургия, 1979. 286 с.
4. *Локерман А. А.* Загадка русского золота. М.: Наука, 1978. 142 с.
5. *Петровская Н. В.* Самородное золото. М.: Наука, 1973. 330 с.
6. *Плаксин И. Н.* Металлургия благородных металлов. М.: Металлургиздат, 1958. с. 7—19.
7. *Малышев В. М., Румянцев Д. В.* Серебро. М.: Металлургия, 1976. 301 с.
8. *Казаков Б. И.* Благородные металлы служат человеку. М.: Металлургия, 1973. 166 с.
9. Металловедение платиновых металлов/*Савицкий Е. М., Полякова В. П., Горина Н. Б., Рошан Н. Р.* М.: Металлургия, 1975. 423 с.
10. *Соболевский В. И., Генкин А. Д.* Благородные металлы. Платина. М.: Знание, 1973. 61 с.
11. *Chaston J. C.* — Plat. Met. Rev., 1980, v. 24, № 2, p. 70—79.
12. *Федоров И. А.* Родий. М.: Наука, 1960. 375 с.
13. *Ушакова Н. Н., Клаус К. К.* М.: Наука, 1972. 150 с.
14. *Соболевский П. Г.* Горный журнал, 1827, ч. 2, кн. 4, с. 84—109.
15. *Клаус К. К.* Избранные труды о химии платиновых металлов: Серия Классики науки. М.: Изд-во АН СССР, 1954, с. 8—22.
16. *Звягинцев О. Е.* История уральской платины: Труды Института истории естествознания и техники. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1950, т. 6, с. 160—204.
17. *Курнаков Н. С., Немилов В. А.* — Изв. Института по изучению платины, 1926, вып. 4, с. 306—314.
18. *Генкин А. Д.* Минералы платиновых металлов и их ассоциации в медно-никелевых рудах Норильского месторождения. М.: Наука, 1968. 105 с.
19. *Генкин А. Д., Евстигнеева Т. Л., Коваленкер В. А.* Сульфосоли, платиновые: Труды XI съезда Международной минералогической ассоциации. М.: Наука, 1980, с. 185—172.
20. *Кузнецов К. Ф., Панфилов Р. В.* — В кн.: Рудные месторождения СССР/Под ред. *Смирнова В. И.* М.: Наука, 1974, т. 3, с. 78—95.
21. *Петровская Н. В.* Самородное золото. М.: Наука, 1973. 347 с.
22. *Петровская Н. В., Сафонов Ю. Г., Шер С. Д.* — В кн.: Рудные формации эндогенных месторождений. М.: Наука, 1976, т. 2, с. 3—110.
23. *Cabri L. J.* — Glossary of Platinum-Group Minerals. Econ. Geol., v. 71, № 7, 1976, p. 1476—1480.
24. *Масленицкий И. Н., Чугаев Л. В.* Металлургия благородных металлов. М.: Металлургия, 1972. 366 с.
25. *Лодейщиков В. В., Стахеев И. С., Васильева М. А.* Техника и технология извлечения золота из руд за рубежом. М.: Металлургия, 1973. 288 с.
26. Гидрометаллургия золота/Под ред. акад. *Ласкорина Б. Н.* М.: Наука, 1980. 180 с.
27. *Лодейщиков В. В., Игнатьева К. Д.* Рациональное использование серебросодержащих руд. М.: Недра, 1973. 112 с.
28. *Berry R. J.* — Chem. Eng., 1979, v. 86, № 13, p. 90—91.
29. Благородные металлы и их применение: Науч. тр./ИФМ УНЦ АН СССР. Свердловск: Кн. изд-во, 1971, вып. 28. 360 с.
30. *Андронов В. П.* Плавильно-литейное производство драгоценных металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1974. 320 с.





31. *Savitskii E. M., Polyakova V. P., Gorina N. B. (Савицкий Е. М., Полякова В. П., Горина Н. Б.)* — Plat. Met. Rev., 1979, v. 23, № 2, p. 57—61.
32. *Андронов В. П., Головин В. П.* Производство полуфабрикатов из драгоценных металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1965. 404 с.
33. *Степанов В. В., Чернышева Т. А., Шевелев В. В.* — ФММ, 1975, т. 39, вып. 1, с. 182.
34. *Рытвин Е. И.* Платиновые металлы и сплавы в производстве стекловолокна. М.: Химия, 1974. 261 с.
35. Справочник по сварке, пайке, склейке и резке металлов и пластмасс: Пер. с нем./Под ред. *Ноймана А., Рихтера Е.* М.: Металлургия, 1980. 462 с.
36. *Шнайдер Б. И., Погребисский Д. М.* — Автоматическая сварка, 1971, № 4, с. 47.
37. *Мастеров В. А., Саксонов Ю. В.* Серебро. Сплавы и биметаллы на его основе. М.: Металлургия, 1979. 295 с.
38. *Васильева Е. В., Волкова Р. М., Захарова М. И.* Платина, ее сплавы и композиционные материалы. М.: Металлургия, 1980. 296 с.
39. *Vlazly S. D., Roe W. C.* — J. Mat. Sci., 1972, v. 7, № 4, p. 445—466.
40. *Ниженко В. И.* — В кн.: Методы исследования и свойства границ раздела контактирующих фаз. Киев: Наукова думка, 1977, с. 125—163.
41. *Хиля Г. П., Иващенко Ю. Н., Еременко В. Н.* — Изв. АН СССР. Металлы, 1975, № 6, с. 87—93.
42. *Nakajima H.* — Trans. Jap. Inst. Met., 1974, v. 15, № 4, p. 301—303.
43. *Митько М. М., Дубинин Э. Л., Тимофеев А. И., Чегодаев А. И.* Изв. вузов. Цветная металлургия, 1978, № 3, с. 84—88.
44. *Марценюк П. С., Иващенко Ю. Н.* — Укр. хим. журн., 1974, т. 60, № 4, с. 431—433.
45. *Андреев А. П., Измайлов В. А., Ивахненко И. С., Кашин В. И.* — Изв. АН СССР. Металлы, 1974, № 2, с. 69—71.
46. *Gebhardt E., Dorner S.* — Z. Metalk., 1951, Bd 42, № 11, S. 353—361.
47. *Ватолин Н. А., Есин О. А., Дубинин Э. А.* — ЖФХ, 1967, т. 41, № 7, с. 1813—1815.
48. *Сергин В. И, Ватолин Н. А., Мень А. Н.* — В кн.: Физическая химия металлургических расплавов. Вып. 27. Свердловск: Изд-во УНЦ АН СССР, 1972, с. 45—52.
49. *Nagamori M.* — Trans. Met. Soc. AIME, 1969, v. 245, № 9, p. 1897—1902.
50. Физическая химия поверхности расплавов. Тбилиси: Мицниереба, 1977. 121 с.
51. Физика поверхностных явлений в расплавах. Грозный: Изд-во Чеч. Ингуш. гос. университета, 1977, ч. I. 172 с.; ч. II. 190 с.
52. *Митько М. М., Серган Б. И., Тимофеев Н. И., Дубинин Э. Л.* — Изв. вузов. Цветная металлургия, 1979, № 2, с. 86—90.
53. *Митько М. М., Дубинин Э. Л., Тимофеев Н. И., Чегодаев А. И.* — Изв. вузов. Цветная металлургия, 1979, № 1, с. 91—94.
54. *Дубинин Э. Л., Чегодаев А. И., Власов В. Н., Тимофеев Н. И.* — Изв. вузов. Цветная металлургия, 1975, № 5, с. 156—158.
55. *Найдич Ю. В., Перевертайло В. М., Логинова О. Б.* — Изв. АН СССР. Металлы, 1979, № 4, с. 37—41.
56. Физическая химия металлургических расплавов. Вып. 18. Свердловск: Изд-во УНЦ АН СССР, 1969. 150 с.
57. *Дубинин Э. Л., Власов В. М., Ватолин Н. А.* — Изв. АН СССР. Металлы, 1976, № 2, с. 94—97.

58. Физическая химия границ раздела контактирующих фаз. Киев: Наукова думка, 1976. 123 с.
59. *Lucas L. D.* — Compt. Rend., 1961, v. 253С, № 22, p. 2526—2528.
60. *Ватолин Н. А., Тимофеев А. И., Дубинин Э. Л.* — В кн.: Термодинамические свойства металлических сплавов. Баку: ЭЛМ, 1975, с. 66—69.
61. *Захарова В. Т., Попель С. И., Гаврилова А. В.* — Изв. вузов. Цветная металлургия, 1979, № 1, с. 86—90.
62. *Семенченко В. К.* Поверхностные явления в металлах и сплавах. М.: Гостехиздат, 1957. 491 с.
63. Физическая химия металлургических расплавов. Вып. 25. Свердловск: Изд-во УНЦ АН СССР, 1971. 120 с.
64. *Дубинин Э. Л., Власов В. М., Тимофеев Н. И.* — Изв. вузов. Цветная металлургия, 1975, № 4, с. 160—161.
65. *Ватолин Н. А., Ухов В. Ф., Ченцов В. П.* — В кн.: Физическая химия металлургических расплавов. Вып. 27. Свердловск: изд-во УНЦ АН СССР, 1972, с. 86—91.
66. *Desre P.* — J. Less-Comm. Metalls, 1977, v. 51, p. 69—77.
67. *Kasama A., Inui T., Morita Z.* — J. Jap. Inst. Met., 1978, v. 42, № 12, p. 1206—1212.
68. *Bricard A., Eustathopoulos N., Jous J., Desre P.* — Compt. Rend, 1973, v. 276, № 22, p. 1613—1616.
69. Физическая химия металлургических расплавов. Вып. 20. Свердловск: Изд-во УНЦ АН СССР, 1969. 160 с.
70. *Lauermann I., Sauerwald F.* — Z. Metalk., 1964, Bd 55, № 10, S. 605—612.
71. *Марценюк Ц. С., Иващенко Ю. Н., Еременко В. Н.* — В кн.: Тезисы научных совещаний III Всесоюзной конференции по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов. Ч. 2. Свердловск: Изд-во УНЦ АН СССР, 1978. с. 485—488.
72. *Ухов В. Х., Дубинин Э. Л., Есин О. А., Ватолин Н. А.* — ЖФХ, 1968, т. 42, № 10, с. 2631—2634.
73. *Андронов В. Н., Чекин Б. В., Нестеренко С. В.* — В кн.: Жидкие металлы и шлаки. М.: Металлургия, 1977. с. 59.
74. *Дубинин Э. Л., Ватолин Н. А.* — ЖФХ, 1969, т. 43, № 10, с. 2611—2613.
75. *Uemura O., Ikeda S.* — Trans. Jap. Inst. Met., 1973, v. 14, № 5, p. 351—354.
76. *Howe R. A., Enderby J. E.* — Phil. Mag., 1967, v. 16, № 141, p. 467—476.
77. *Ватолин Н. А., Есин О. А., Дубинин Э. Л.* — ЖФХ, 1967, т. 41, № 7, с. 1813—1815.
78. *Roll A., Motz H.* — Z. Metalk., 1957, Bd. 48, № 8, S. 435—444.
79. *Требухов А. А., Козин Л. Ф., Хобдабергенов Р. Ж.* и др. — Изв. АН Каз. ССР. Химия, 1974. № 6, с. 17—21.
80. *Хобдабергенов Р. Ж., Козин Л. Ф., Требухов А. А., Нигметова Р. Ж.* — Вестн. АН Каз. ССР, 1975, № 2, с. 41—46.
81. *Daney E. A., Derge G. J.* — J. Trans. Met. Soc. AIME, 1963, v. 227, № 10, p. 1034—1038.
82. *Романова А. В., Павлова Э. Л.* — УФЖ, 1972, т. 17, № 8, с. 1239—1244.
83. *Монькин В. Д., Ухов В. Ф., Ватолин Н. А., Гальчинский Б. Р.* — Изв. АН СССР. Металлы, 1978, № 6, с. 53—57.
84 *Davies H. A., Leach J. S. L.* — Phil. Mag., 1969, v. 19, № 162, p. 1271—1283.
85. *Martin-Garin L., Martin-Garin R., Deasre P.* — J. Less. Comm. Metals, 1978, v. 59, p. P1—P15.



86. *Ofte D.* — J. Nucl. Mater., 1967, v. 22, № 1, p. 28—32.
87. *Демидович О. В., Жученко А. А., Дубинин Э. Л.* и др. — Изв. АН СССР. Металлы, 1979, № 1, с. 73—77.
88. *Жученко А. А., Дубинин Э. Л., Тимофеев А. И.* — Изв. вузов. Цветная металлургия, 1977, № 4, с. 142—144.
89. *Nakajima H.* — Trans. Jap. Inst. Met., 1976, v. 17, № 7, p. 403—407.
90. *Дубинин Э. Л., Есин О. А., Ватолин Н. А., Куранов А. А.* — ЖНХ, 1967, т. 12, № 11, с. 3156—3158.
91. *Жученко А. А., Дубинин Э. Л., Тимофеев А. И.* — Деп. НИИТЭХим, Черкассы, 1979, № 2254/78.
92. *Жученко А. А., Дубинин З. Л., Тимофеев А. И.* — Деп. НИИТЭХим, Черкассы, 1979, № 2253/78.
93. *Hultgren R., Tesai P. D., Hawkins D. T.* — Selected values of the thermodynamic properties of elements. Metals Park, Ohio, 1973, v. 1, 2. 888 p.
94. *Tarby S. K., Robinson V. S.* — Trans. Met. Soc. AIME, 1968, v. 242, № 4, p. 719—721.
95. *Кац С. А., Березинь Б. Я., Горина Н. Б.* и др. — Изв. АН СССР. Металлы, 1974, № 6, с. 87—89.
96. *Itagaki K., Yazama A.* — J. Jap. Inst. Met., 1968, v. 32, № 12, p. 1294—1300; 1969, v. 10, № 4, p. 259—266.
97. *Belton G. R., Fruehan R.* — Trans. Met. Soc. AIME, 1969, v. 245, № 1, p. 113—117.
98. *Predel B., Emam A.* — Z. Metalk., 1973, Bd. 64, № 7, S. 496—501.
99. *Predel B., Stein D. W.* — Z. Naturforsch., 1971, Bd. 26A, S. 722—734.
100. *Itagaki K., Yazawa A.* — J. Jap. Inst. Met., 1971, v. 36, № 4, p. 383—394.
101. *Hager J. P., Lambrano A. R.* — Trans. Met. Soc. AIME, 1969, v. 245, № 10, p. 2313—2318.
102. *Nozaki T., Shimozi M., Nima K.* — J. Jap. Inst. Met., 1966, v. 30, № 1, p. 7—10.
103. *Delcet J., Egan J. I.* — J. Less-Comm. Metals, 1978, v. 59, № 2, p. 229—236.
104. *Robinson V. C., Tarby S. K.* — Metall Trans., 1971, v. 2, № 5, p. 1347—1352.
105. *Predel B., Oehme G., Vogelbein W.* — Z. Metalk., 1978, Bd. 69, № 3, S. 163—166.
106. *Itagaki K., Yazawa A.* — J. Jap. Inst. Met., 1971, v. 35, № 4, p. 383—388.
107. *Nakamura S., Yamaji T., Kato E.* — Metall Trans., 1970, v. 1, № 9, p. 2645—2646.
108. *Roy P. J., Ghosh A.* — Metall Trans., 1971, v. 2, № 8, p. 2171—2174.
109. *Okajima K., Sakao H.* — Trans. Jap. Inst. Met., 1974, v. 15, № 1, p. 51—56.
110. *Ватолин Н. А., Тимофеев А. И., Дубинин Э. Л.* — ЖФХ, 1971, т. 45, № 8, с. 2027—2029.
111. *Fujinurak, Morit.* — J. Jap. Inst. Met., 1975, v. 39, № 11, p. 1118—1127.
112. *Jakob K. T., Jeffes J. H. E.* — J. Chem. Thermod., 1971, v. 3, № 4, p. 433—443.
113. *Hino M., Azakami T., Kameda M. J.* — J. Jap. Inst. Met., 1975, v. 39, № 11, p. 1175—1181.
114. *Desre P. J., Havkins D. T., Haltgren* — Trans. Met. Soc. AIME, 1968, v. 242, № 7, p. 1231—1232.
115. *Predel B., Piehl J.* — Z. Metalk., 1975, Bd. 66, № 1, S. 33—38.

116. *Yazawa A., Gubkova A.* — Trans. Jap. Inst. Met., 1970, v. 11, № 6, p. 417—423.
117. *Yazawa A., Lee Y. K.* — Trans. Jap. Inst. Met., 1970, v. 11, № 6, p. 411—418.
118. *Itagaki K.* — J. Jap. Inst. Met., 1976, v. 40, № 10, p. 1038—1046.
119. *Hager P. J., Howard S. M., Jones J. H.* — Metall Trans., 1973, v. 4, № 10, p. 2383—2388.
120. *Березуцкий В. В., Еременко В. Н., Лукашенко Г. М.* — УХЖ, 1977, т. 43, № 6, с. 590—593.
121. *Nagamori M., Kameda M.* — Trans. Jap. Inst. Met., 1968, v. 9, № 3, p. 181—187.
122. *Filby J. D., Pratt J. N.* — Trans. Farad. Soc., 1964, v. 60, № 503, p. 1935—40.
123. *Березуцкий В. В., Еременко В. Н., Лукашенко Г. М.* — Изв. АН СССР. Металлы, 1975, № 2, с. 54—56.
124. *Tomiska J., Erdelyi L., Neskel A., Novotny H.* — Z. Metalk., 1977, Bd. 68, № 11, S. 734—739.
125. *Howard S. M., Hager J. P.* — Metall. Trans., 1978, v. 9B, № 1, p. 51—59.
126. *Hager P. J., Walker R. A.* — Trans. Met. Soc. AIME, 1969, v. 245, № 10, p. 2307—2312.
127. *Новоселов Б. М., Дубинин Э. Л., Тимофеев А. И.* и др. — В кн.: Тезисы научных сообщений III Всесоюзной конференции по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов. Ч. 2, Свердловск: Изд-во УНЦ АН СССР, 1978, с. 5—8.
128. *Miner R. V., Spencer J. P. J., Pool M.* — Trans. Met. Soc. AIME, 1968, v. 242, № 8, p. 1553—1554.
129. *Рожков С. Е., Култашев О. К.* — В кн.: Термодинамические свойства металлических расплавов. Баку: ЭЛМ, 1975, с. 95—98.
130. *Ватолин Н. А., Козлов Ю. С., Есин О. А.* — Изв. АН СССР. Металлы, 1974, № 3, с. 107—109.
131. *Ватолин Н. А., Тимофеев А. И., Дубинин Э. Л.* — ЖФХ, 1971, т. 45, № 8, с. 2027—2029.
132. *Ватолин Н. А., Козлов Ю. С., Пастухов Э. А.* — Изв. АН СССР. Металлы, 1977, № 5, с. 226—227.
133. *Sommer F., Suh Y. H., Predel B.* — Z. Metalk., 1978, Bd. 69, № 6, S. 401—404.
134. *Predel B., Piehl J., Pool M. J.* — Z. Metalk., 1978, Bd. 69, № 5, S. 293—295.
135. *Alcock C. B., Kubik A.* — Trans. Inst. Mining and Metall., 1968. v. 77C (Dec.), p. 220—224.
136. *McCormack J. M., Myers J. P., Saxer R. K.* — Trans. Met Soc. AIME, 1966, v. 236, № 11, p. 1635—1637.
137. *Чегодаев А. И., Дубинин Э. Л., Ватолин Н. А., Тимофеев А. И.* — ЖФХ, 1977, т. 51, № 6, с. 1493—1495.
138. *Бокий Г. Б.* Кристаллохимия. М.: Наука, 1971. 400 с.
139. Metal progress, 1977, v. 112, № 1, p. 94.
140. *Colin Rolfe.* — J. Inst. Metals, 1966, v. 94, № 4, p. 148.
141. *Schröder R. H., Schmitz N., Kohlhaas R.* — Z. Metallk., 1972, v. 63, № 1, S. 12—16.
142. *Crabtree R. H.* — J. Less-Comm. Metals, 1979, v. 64, № 1, p. 7—9.
143. *Крекнелл А., Уонг К.* Поверхность Ферми. М.: Атомиздат, 1978, 348 с.
144. *Болотин Г. А., Волкенштейн Н. В., Новоселов В. А.* и др. — ФММ, 1972, т. 33, № 4, с. 740—745.
145. *Болотин Г. А., Кириллова М. М., Номерованная Л. В.* и др. — ФММ, 1967, т. 23, № 3, с. 463—471.



146. Справочник по ядерной физике/Под ред. *Арцимовича Л. А.* М.: Физматгиз, 1963, с. 29—129.
147. *Гордеев И. В., Кардашев Д. А., Малышев А. В.* Ядернофизические константы. М.: Госатомиздат, 1963. 321 с.
148. Selected constants metals. Thermal and mechanical dates. N-Y-L., Pergamon Press, 1969. 310 p.
149. Selected values of the thermodynamic properties of elements. Ohio, Amer., Soc. Metal, 1975. 256 p.
150. Свойства элементов. Ч. I. Физические свойства: Справочник/Под ред. *Самсонова Г. В.* М.: Металлургия, 1976. 599 с.
151. *Кац С. А., Чеховской В. Я., Горина Н. Б.* и др. — ТВТ, 1977, т. 15, № 6, с. 1309—1310.
152. *Кац С. А, Березин Б. Я., Горина Н. Б.* и др. — Изв. АН СССР. Металлы, 1974, № 6, с. 87—89.
153. Таблицы физических величин: Справочник/Под ред. *Кикоина И. К.* М.: Атомиздат, 1976. 1006 с.
154. *Vollmer P., Kohlhaas R.* — Z. Metallkünd., 1968, Bd 59, S. 273—277.
155. *Kelsky D. S., Van den Supe J.* — J. Appl. Phys., 1970, v. 41, p. 4750—4756.
156. *Gordoba G., Brooks C. R.* — Phys. stat. sol., a. 1971, v. 6, p. 581—585.
157. *Савицкий Е. М., Гельд П. В., Зиновьев В. Е.* и др. — ДАН СССР, 1976, т. 229, с. 841—844.
158. *Vollmer O., Kohlhaas R.* — Z. Naturf. 1969, Bd. 24a., S. 1669—1670.
159. *Зиновьев В. Е., Коршунов И. Г.* Теплопроводность и температуропроводность переходных металлов при высоких температурах. Ч. 1. Обзор экспериментальных данных. Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. Обзорная информация. М.: ИВТАН, 1978, № 1. 122 с.
160. *Seville A. H.* — Plat. Met. Rev., 1975, v. 19, p. 96—99.
161. *Крафтмахер Я. А., Сушкова Г. Г.* — ФТТ, 1974, т. 16, с. 138—142.
162. Thermophisical properties of matter. Thermal diffusi vity/Ed. by *Touloukian Y. S.* N.-Y. W.: IFI Plenum, 1973, v. 10, p. 649.
163. *Powell R. W., Tyo R. P., Woodman M. J.* — J. cess. Comm. Met., 1967, v. 12, p. 1—19.
164. *Зиновьев В. Е., Савицкий Е. М., Гельд П. В.* и др. — ТВТ, 1978, т. 16, с. 971—977.
165. *Laubitz M. J., Matsumura T.* — J. Phys., 1972, v. 50, p. 196—204.
166. *Вертоградский В. А.* — ТВТ, 1977, т. 15, с. 208—209.
167. *Филиппов Л. П., Юрчак Р. П.* — ИФЖ, 1971, т. 11, с. 561—577.
168. *Laubitz M. J.* — J. Phys., 1969, v. 47, p. 2633—2644.
169. TPRC Data Book Series on Themophysical Properties. v. 1—5. Thermal conductivity. N.-Y.: Plenum Pub. Corp., 1969. 421 p.
170. *Новикова С. И.* Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974. 291 с.
171. *Wimber R. T.* — J. Appl. Phys., 1976, v. 47, p. 5115—5117.
172. *Cooper R. F.* — Phys. Educ., 1976, v. 11, p. 284—290.
173. *Hahn T. A., Kuby R. K.* — Thermal Expansion, 1971, 3rd AIP Symp. Corn., 1972, p. 87—95.
174. Таблицы физических величин: Справочник/Под ред. *Кикоина И. К.* М.: Атомиздат, 1976. 1006 с.
175. *Laubitz M. J.* — Canad. J. Phys., 1970, v. 48, p. 1499—1503.
176. *Волкенштейн Н. В., Новоселов В. А., Старцев В. Е., Романов Е. П.* — ФММ, 1972, т. 33, с. 1233—1238.
177. *Powell R. W., Tyo R. P., Woodman M. J.* — J. Less.-Comm. Met., 1967, v. 12, p. 1—19.
178. *Вертоградский В. А.* — ТВТ, 1977, т. 15, с. 208—209.

179. *Савицкий Е. М., Гельд П. В., Зиновьев В. Е.* и др. — ДАН СССР, 1976, т. 229, с. 841—844.
180. *Ажажа В. М., Ковтун Г. П., Еленский В. А.* и др. — ФММ, 1976, т. 41, с. 888—890.
181. *Hurd C. M.* — Adv. in Phys., 1974, v. 23, p. 374—433.
182. *Филиппов Л. П., Юрчак Р. П.* — ИФЖ, 1971, т. 11, с. 561—577.
183. *Laubitz M. J., Matsumura T.* — Canad. J. Phys., 1972, v. 50, p. 196—204.
184. *Крафтмахер Я. А., Сушкова Г. Г.* — ФТТ, 1974, т. 16, с. 138—142.
185. *Орлова М. П.* Низкотемпературная термометрия. М.: Изд-во Стандартов, 1975. 156 с.
186. *Blatt F. J., Schroeder P. A., Foils C. L., Greig D.* Thermoelectric power of metals. N. Y.—London, Plenum Press. 1976, 266 p.
187. *Huebner R. P.* — Solid State Phys., 1972, № 27, p. 63—134.
188. *Займан Дж.* Электроны и фононы. М.: ИЛ, 1962. с. 488.
189. *Roberts R. B.* — Phil. Mag., 1977, № 36, p. 91—107.
190. *Barnard R. D.* Thermoelectricity in metals and alloys. Taylor & Francis, LTD, 1972, 210 p.
191. *Zytveld J. B.* — Proceedings of the Fierst international conference of thermoelectricity properties of metallic conductor. N.-Y., Michigan, August 10—12, 1977. 1978, p. 203—217.
192. *Jun J. P., Pearson W. B.* — Can. J. Phys., 1958, № 36, p. 627—631.
193. *Rumbo E. R.* — J. Phys. F: Met. Phys., 1976, № 6, p. 85—89.
194. *Ewbank M., Jmes J. L., Pratt W. P.* a. o. — Phys. Letters, 1976, № 59A, p. 316—318.
195. *Guenault A. M., Hawksworth D. G.* — J. Phys. F: Met. Phys., 1977, № 7, p. L219—L222.
196. *Uher C., Lee C. W., Bass J.* — Phys. Letters, 1977, № 61A. p. 344—347.
197. *Uher C., Schroeder P. A.* — J. Phys. F: Met. Phys., 1978, № 8, p. 865—871.
198. *Volkensthein N. V., Startzev V. E., Dyakina V. P., Cherepanow A. N. (Волкенштейн Н. В., Старцев В. Е., Дякина В. П., Черепанов А. Н.)* — J. Phys., 1978, № 39, C6—1112—14.
199. *Cusack N., Kendall P.* — Proc. Phys. Society, 1958, № 72, p. 898—901.
200. *Crisp R. S., Rungis J.* — Phil. Mag., 1970, № 22, p. 217—236.
201. *Fletcher R., Greig D.* — Phil. Mag., 1968, № 17, p. 21—35.
202. *Vedernikow M. N. (Ведерников М. Н.)* — Advances Phys., 1969, № 18, p. 337—370.
203. *Sellmuer D. J., Franz J. M.* — J. Phys., 1974, № 52, p. 2060—2061.
204. *Huntley D. J.* — Can. J. Phys., 1971, № 49, p. 2610—2612.
205. *Савицкий Е. М., Буров И. В., Пирогова С. В., Литвак Л. Н.* Электролитические и эмиссионные свойства сплавов. М.: Наука, 1978. 264 с.
206. *Merz H.* — Phys. Stat. Solid. (a), 1970, v. 1, p. 707.
207. *Фоменко В. С., Подчерняева И. А.* Эмиссионные и адсорбционные свойства веществ и материалов. М.: Атомиздат, 1975. 320 с.
208. *Савицкий Е. М., Буров И. В., Литвак Л. Н.* — Изв. АН СССР. Металлы, 1970, № 2, с. 57—71.
209. *Савицкий Е. М., Литвак Л. Н., Буров И. В.* и др. — ДАН СССР, 1970, т. 192, с. 783—786.
210. *Пришивалко А. П.* — В кн.: Отражение света от поглощающих сред. Минск: Изд-во АН БССР, 1963, с. 82—140.
211. *Уханов Ю. И.* — В кн.: Оптические свойства полупроводников. М.: Наука, 1977, с. 81—83.



212. Излучательные свойства твердых материалов: Справочник/Под ред. *Шейндлина А. Е.* — *Латырев Л. Н., Петров В. А., Чеховский В. Я., Шестаков Е. Н.* М.: Энергия, 1974, с. 261—291.
213. *Irani G. B., Huen T., Wooten F.* — J. Opt. Sos. Amer., 1971, v. 61, № 1, p. 128—129.
214. *Падалка В. Г., Шкляревский И. Н.* — Оптика и спектроскопия, 1961, т. 11, вып. 4, с. 527—535.
215. *Johnson P. B., Christy R. W.* — Phys. Rev., 1972, v. 6B, № 12, p. 4370—4379.
216. *Мотулевич Г. П., Шубин А. А.* — ЖЭТФ, 1964, т. 47, № 3, вып. 9, с. 840—847.
217. *Дуйсебаева Ж., Корсунский М. И., Мотулевич Г. П.* — Оптика и спектроскопия, 1973, т. 34, вып. 3, с. 535—538.
218. *Кириллова М. М., Номерованная Л. В., Носков М. М.* — ФММ, 1972, т. 34, вып. 1, с. 60—66.
219. *Кириллова М. М., Номерованная Л. В., Носков М. М.* — Тезисы 17 Всесоюзного съезда по спектроскопии. Минск: Изд-во АН БССР, 1971, с. 105—106.
220. *Кириллова М. М., Номерованная Л. В., Носков М. М.* — ФММ, 1972, т. 34, вып. 2, с. 291—296.
221. *Кириллова М. М., Номерованная Л. В., Носков М. М.* и др. — ФТТ, 1978, т. 20, вып. 6, с. 1718—1724.
222. *Кириллова М. М., Номерованная Л. В., Ковтун Г. П., Еленский В. А.* — Оптика и спектроскопия, 1982, т. 52, вып. 4, с. 682—685.
223. *Сасовская И. И., Лифшиц В. А.* — ФММ, 1978, т. 45, вып. 4, с. 859—862.
224. *Номерованная Л. В., Кириллова М. М., Савицкий Е. М.* и др. — ДАН СССР, 1979, т. 246, вып. 3, с. 585—588.
225. *Сасовская И. И., Носков М. М., Тимофеев Н. И.* — ФММ, 1972, т. 34, вып. 5, с. 995—1003.
226. *Weaver J. H., Olson C. G., Lunch D. W.* — Phys. Rev., 1977, v. 15B, p. 4115—4118.
227. *McRay Jack A., Rayne John A.* — Phys. Rev., 1976, v. B13, № 2, p. 673—685.
228. *Ferraton J. P., Leveque G., Robin-Kandore S.* — J. Phys. F.: Metal Phys., 1975, v. 5, № 7, p. 1433—1438.
229. *Кинджери В. Д.* Измерения при высоких температурах. М.: Металлургиздат, 1963. 466 с.
230. *Bidwell C. C.* — Phys. Rev., 1914, v. 3, № 2, p. 439—449.
231. *Schley U., Tingwaldt C., Verch J.* — Naturwissenschaften, 1960, Bd 47, № 10, S. 222—223.
232. *Stephens R. E.* — J. Opt. Sos. Amer., 1939, v. 29, № 4, p. 158—161.
233. *Сорокин А. Г., Труханова Л. Н., Филиппов Л. П.* — ТВТ, 1969, т. 7, № 2, с. 372—374.
234. *Труханова Л. Н., Филиппов Л. П.* — ТВТ, 1970, т. 8, № 4, с. 919—920.
235. *Barnes B. T.* — J. Opt. Sos. Amer., 1966, v. 56, № 11, p. 1546—1550.
236. *Dougiass R. W., Adkins E. F.* — Trans. met. soc. AIME, 1961, v. 221, № 2, p. 248—249.
237. *Вонсовский С. В.* — В кн.: Магнетизм. М.: Наука, 1971, с. 166—228.
238. *Чечерников В. И.* — В кн.: Магнитные измерения. М.: Изд-во МГУ, 1963, с. 87—110.
239. *Hurd C. M.* — J. Phys. Chem. Solids, 1966, v. 27, p. 1371—1374.

240. *Garber M., Henry W. G., Hoeve H. G.* — Canad. J. Phys., 1960, v. 38, p. 1595—1612.
241. *Hoare F. E., Mattheus J. C.* — Proc. Roy. Soc. (London), 1952, v. A212, p. 137—148.
242. *Weiss W. D., Kohlhaas R.* — Z. angew. Phys., 1967, Bd 23, S. 175—179.
243. *Müller M., Beck H., Güntherodt H. I.* — Phys. Rev. Let., 1978, v. 41, p. 893—897.
244. *Волкенштейн Н. В., Галошина Э. В., Романов Е. П., Щеголихина Н. И.* — ЖЭТФ, 1971, т. 61, с. 1506—1510.
245. *Galoshina E. V., Gorina N. B., Polyakova V. P.* (*Галошина Э. В., Горина Н. Б., Полякова В. П.*) — Phys. Stat. Sol., 1973, v. b58, p. K45—K48.
246. *Hurd C. M.* — The Hall effect in Metals and Alloys. Plenum Press, N.-Y.—L., 1972, p. 11—17.
247. *Кучис Е. В.* — В кн.: Методы исследования эффекта Холла. М.: Советское радио, 1974, с. 139—230.
248. *Alderson J. E. A., Farell T., Hurd C. M.* — Phys. Rev., 1968, v. 174, p. 729—736.
249. *Koster W., Hagman D., Saeger K. E.* — Z. Metallkunde, 1963, Bd 54, S. 619—622.
250. *Busch G., Guntherodt H. J.* — Phys. Kondens. Materie, 1967, Bd. 6, S. 325—62.
251. *Barnard R. D.* — J. Phys. F, 1977, v. 7, p. 673—691.
252. *Shacle P. W.* — Phil. Mag., 1970, v. 21, p. 987—1002.
253. *Koster W., Gmöhling W., Hagman D.* — Z. Metallkunde, 1963, Bd 54, S. 325—30.
254. *Frank V.* — Appl. Sci. Res., 1957, v. 6, p. 379—387.
255. *Wilding M. D.* — Phys. Soc., 1967, v. 90, p. 801—809.
256. *Justy E.* — Z. Naturforsch., 1949, Bd 4a, S. 472—474.
257. *Васильева Р. П., Черемушкина А. В., Иванова Н. И.* — ФММ, 1973, т. 35, с. 872—875.
258. *Волкенштейн Н. В., Старцев В. Е., Черепанов В. И.* и др. — ФНТ., 1980, т. 6, № 7, с. 890—894.
259. *Gehlhoff P. O., Justi E., Kohler M.* — Z. Naturforsch., 1950, Bd 5a, S. 1698.
260. *Волкенштейн Н. В., Новоселов В. А., Старцев В. Е.* — ЖЭТФ, 1970, т. 58, с. 1609—1611.
261. Справочник по машиностроительным материалам/Под ред. *Бочвара А. А.* М.: Машгиз, 1959, т. 2, с. 396—445.
262. Свойства элементов: Справочник/Под ред. *Самсонова Г. В.*, М.: Металлургия, 1976, т. 1, 2. 865 с.
263. *Славинский М. П.* Физико-химические свойства элементов. М.: Металлургиздат, 1952. 763 с.
264. Edelmetall-Tuschenouch. Degussa, Frankfurtam Mein: 1967. 190 S.
265. *Андронов В. П., Головин В. П.* Производство полуфабрикатов из драгоценных металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1965. 404 с.
266. *Савицкий Е. М., Полякова В. П., Тылкина М. А.* Сплавы палладия. М.: Наука, 1967. 212 с.
267. *Новиков И. И., Новик Ф. С., Рытвин Е. И.* и др. — Изв. вузов. Цветная металлургия, 1967, № 4, с. 132—135.
268. *Raub E.* — Z. Metallkunde, 1964, № 9, S. 512—514.
269. *Джаффи Р., Майкат Д. Дж., Дуглас Р. У.* Рений и тугоплавкие металлы платиновой группы: Пер. с англ. М.: ИЛ, 1963. 115 с.
270. *Brookes C., Greenwood J., Routbort J.* — J. Inst. Met., 1970, v. 98, p. 27—31.



271. *Турова Н. Я.* Справочные таблицы по неорганической химии. М.—Л.: Химия, 1979. 116 с.
272. *Ливингстон С.* Химия рутения, родия, палладия, осмия, иридия, платины: Пер. с англ./Под ред. докт. хим. наук *Щелокова Р. Н.* М.: Мир, 1976. 366 с.
273. Аналитическая химия платиновых металлов/*Гинсбург С. И., Езерская Н. А., Прокофьева И. В.* и др. М.: Наука, 1972. 616 с.
274. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы: Справочник/Под ред. акад. *Черняева И. И.* М.: Наука, 1964. 339 с.
275. *Желиговская Н. Н., Черняев И. И.* Химия комплексных соединений. М.: Высшая школа, 1966. 388 с.
276. Металлургия осмия/*Синицын Н. М., Кунаев А. М., Пономарева Е. И.* и др. Алма-Ата: Наука, 1981. 186 с.
277. *Лазарев В. Б., Красов В. Г., Шаплыгин И. С.* Электропроводность окисных систем и пленочных структур. М.: Наука, 1979. 168 с.
278. *Синицын Н. М., Козлов А. С., Борисов В. В.* — ЖНХ, 1982, т. 27, № 9, с. 2320—2328.
279. *Синицын Н. М., Козлов А. С., Борисов В. В.* — ЖНХ, 1982, т. 27, № 11, с. 2450—2459.
280. *Тодт Ф.* — В кн.: Коррозия и защита от коррозии. М.—Л.: Химия, 1966, с. 465—503.
281. *Коровин Н. В.* — В кн.: Коррозионные и электрохимические свойства палладия. М.: Металлургия, 1976, с. 43—80.
282. *Гинсбург С. И.* Руководство по химическому анализу платиновых металлов и золота. М.: Наука, 1972. 224 с.
283. *Каданер Л. И.* Электроосаждение благородных и редких металлов. Киев: Техніка, 1968. 113 с.
284. *Антропов Л. И.* Теоретическая электрохимия. М.: Высшая школа, 1975. 568 с.
285. *Pourbaix M.* Atlas d'équilibres électrochimiques, Paris: Gautier-Villars, 1963. 644 p.
286. Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements/Ed. Bard A., v. 4, 6, 8, N.-Y., Marcel Dekker, 1975—1978 p.
287. *Фрумкин А. Н.* Потенциалы нулевого заряда. М.: Наука, 1979. 259 с.
288. *Дамаскин Б. Б., Петрий О. А.* Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высшая школа, 1975. 416 с.
289. *Dobos D.* Electrochemical Data. Budapest: Akad. Kiado, 1975. 339 s.
290. *Петрий О. А.* — В кн.: Электрохимия: Итоги науки и техники. Вып. 12, М.: ВИНИТИ, 1977, с. 56—98.
291. *Феттер К.* Электрохимическая кинетика: Пер. с нем. М.: Химия, 1967. 856 с.
292. *Trasafti S.* — J. Electroanal. Chem., 1972, v. 39, p. 163—184.
293. *Kita H., Kurisu T.* — J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido, Univ., 1974, v. 21, p. 200—246.
294. *Bockris J. O. 'M., Srinivasan S.* Fuel Cells: Their Electrochemistry, M. Y.: McGraw-Hill, 1969, p. 659.
295. *Galizzioli D., Trasatti S.* — J. Electroanal. Chem., 1973, v. 44, p. 367—388.
296. *Bockris J. O' M., Mannan R. J., Damjanovic A.* — J. Chem. Phys., 1968, v. 48, p. 1898.
297. *Rand D. A. J.* — Proc. Roy. Australian Chem. Inst., 1974. v. 41, p. 8—12.
298. *Raynor G. V.* — Gold Bull., 1976, v. 9, № 1, p. 12.
299. *Shulke A., Lucke K.* — Acta Metallurgica, 1972, № 4, p. 529.
300. *Lucke K., Haas H.* — Scr. Met., 1973, v. 7, № 7, p. 781.

301. *Хант А., Пашли Д.* — В кн.: Строение металлических твердых растворов: Пер. с англ. и франц./Под ред. *Ларикова Л. Н.* М.: Металлургиздат, 1966, с. 457—467.
302. *Nagy E., Petö G.* — Phys. Status solidi, 1969, v. 34, № 1, p. K91.
303. *Warlimont H., Delay L.* Martensitic Transformation in copper, silver and gold-base alloys. Oxford: Pergumon Press, 1974. 157 p.
304. *Jovanovic B., Brook G. B., Smith R. W.* — Met. Sci. J., 1971, v. 5, № 7, p. 230.
305. *Brook G. B.* — Gold Bull., 1973, v. 6, № 1, p. 8.
306. *Гавзе М. Н.* Взаимодействие ртути с металлами и сплавами. М.: Наука, 1966. 158 с.
307. *Rofle C., Hume-Rothery W.* — J. Less-Comm. Metals, 1967, v. 13, № 1, p. 1—10.
308. *Никитина В. К., Бабицина А. А., Лобанова Ю. К.* — Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1971, т. 7, № 3, с. 421—427.
309. *Терехова В. Ф., Савицкий Е. М.* Иттрий. М.: Наука, 1967. 158 с.
310. *Mc Masters O. D., Gschneider K. A.* — J. Less-Comm. Metals, 1971, v. 25, № 2, p. 135.
311. *Mc Masters O. D., Gschneider K. A.* — J. Less-Comm. Metals, 1973, v. 30, № 3, p. 325.
312. *Osada K., Yameguchi S., Hirabayaschi M.* — Trans. Japan Inst. Metals, 1974, v. 15, № 4, p. 256.
313. *Корнилов И. И.* Титан. М.: Наука, 1975. 307 с.
314. *Flukiger R., Susz C. H., Heiniger F.* — J. Less-Comm. Metals, 1975, v. 40, № 2, p. 103.
315. *Roschel E., Loebick O., Raub C. J.* — Z. Metallkunde, 1973, Bd 64, № 5, S. 359.
316. *Моргунова Н. Н., Клыпин Б. А., Бояршинов В. А.* Сплавы молибдена. М.: Металлургия, 1975. 390 с.
317. *Sahm P. R., Killeas H. R.* — Metal Sci. J., 1971, v. 5, № 12, p. 1027.
318. *Livingston J. D.* — J. Appl. Phys., 1970, v. 41, № 1, p. 197.
319. *Clinton J. R., Tyller E. H., Luo H. L.* — J. Phys.: F. Metall. Phys., 1977, v. 1, № 8, p. 1162.
320. *Рудницкий Н. А.* Термоэлектрические свойства благородных металлов и сплавов. М.: Изд-во АН СССР, 1956. 148 с.
321. *Reinacher G.* — Metall, 1967, Bd 21, № 7, S. 717.
322. *Cornelis J., Wayman C.* — Scr. Met., 1974, v. 8, № 11, p. 1321.
323. *Вол А. Е., Каган И. К.* Строение и свойства двойных металлических систем. Т. 4. М.: Наука, 1979. 576 с.
324. *Masson D. B.* — Acta Metallurgica, 1960, v. 8, p. 71.
325. *Nagasawa A. J.* — Phys. Soc. Japan, 1972, v. 32, p. 864.
326. *Jongg G., Palman H. Z.* — Metall., 1963, Bd 54m, S. 364.
327. *Staff I., Kiessler G., Gebhardt E.* — J. Less-Comm. Metals, 1975, v. 39, № 12, p. 219.
328. *Gebhardt E.* — Nucl. Metallurgy, 1964, v. 10, p. 303.
329. *Gschneidner K. A., Mc Masters O. D.* et al. — Metallurg. Trans., 1970, v. 1, p. 1961.
330. *Савицкий Е. М., Терехова В. Ф.* Металловедение редкоземельных металлов. М.: Наука, 1975. 272 с.
331. *Mc Masters O. D., Gschneidner K. A., Venteicher R. F.* — Acta crystallogr., 1970, v. 24B, № 9, p. 1224.
332. *Шанк Ф.* Структуры двойных сплавов. М.: Металлургия, 1973. 760 с.
333. *Tsumuraya K., Ohno Y., Nishikawa S.* — Mater. Sci. and Eng., 1975, v. 17, № 1, p. 169.
334. *Kieffer R., Nowotny H.* — Metall, 1963, Bd 17, S. 663.
335. *Эллиот Р. П.* Структуры двойных сплавов. Т. 1. М.: Металлургия, 1970. 450 с.



336. *Борухин Л. М., Корягина М. В., Хаютин С. Г.* и др. — Науч. тр./ГИПРОЦМО. М.: Металлургия, 1974, вып. 41, с. 89.
337. *Pawle F., Reichel K.* — Z. Metallkunde, 1956, Bd 47, S. 347.
338. *Рудницкий А. А., Новикова О. А.* — ЖНХ, 1959, т. 4, с. 1596—1601.
339. *Obrowski W.* — Metall, 1963, Bd 17, № 2, S. 108.
340. *Раевская М. В., Соколовская Е. М.* Физикохимия рутения и его сплавов. М.: Изд-во МГУ, 1979. 230 с.
341. *Sands D. E., Jolmson Q. C., Krikoriau O. H.* — Astra Crystal, 1962, v. 5, p. 1191.
342. *Веркоробин Л. Ф., Ковтун Г. П., Круглин А. А.* — Изв. АН СССР. Металлы, 1971, т. 6, с. 168.
343. *Palenzona A.* J. Less-Comm. Metals, 1979, v. 66, p. 27—33.
344. *Савицкий Е. М., Полякова В. П., Горина Н. Б.* — Изв. АН СССР. Металлы, 1971, № 6, с. 161.
345. *Савицкий Е. М., Полякова В. П., Рошан Н. Р.* — Изв. АН СССР. Металлы, 1972, № 5, с. 129.
346. *Obrowski W.* — Z. Metallkunde, 1962, Bd 53, S. 736.
347. *Гшнейднер К.* Сплавы редкоземельных металлов. М.: Мир, 1965. 298 с.
348. *O. Loebich Jr. and E. Raub.* — J. Less-Comm. Metals, 1976, v. 46, № 1, p. 7—15.
349. *Berndt A. F., Dwight A. E.* — Trans. Met. Soc. AIME, 1963, v. 242, p. 340.
350. *Thomson J. R.* — J. Less.-Comm. Metals, 1973, v. 5, p. 437.
351. *Кутайцев В. И., Чебаторев Н. Т.* — Атомная энергия, 1967, т. 23, № 6.
352. *Aselins J.* — Acta Chem. Scand., 1960, v. 14, p. 2169.
353. *Aronsson B.* — Acta Chem. Scand., 1959, v. 13, p. 109; 1963, v. 17, p. 2036.
354. *Schwomma O., Nowotny H., Wittman A.* — Monatsh. Chem., 1963, Bd 94, S. 924.
355. *Edschammar L. E.* — Acta Chem. Scand., 1961, v. 20, p. 427; 1965, v. 19, p. 2124; 1968, v. 22, p. 2374.
356. *Shubert K., Lukas H. L., Meibner H. G.* — J. Metallkunde, 1969, Bd 50, S. 534.
357. *Sietschko W., Hollek H., Nowotny H.* — Monatsh. Chem., 1963, Bd 94, S. 838.
358. *Holleck H., Nowotny H., Benesowsky F.* — Monatsh. Chem., 1964, Bd 95, S. 1386.
359. *Raub E., Röschel E.* — Z. Metallkunde, 1963, Bd 54, № 8, S. 455—462.
360. *Еременко В. Н., Штепа Т. Д., Хоружая В. Г.* — Изв. АН СССР. Металлы, 1973, № 2, с. 204—206.
361. *Борискина Н. Г., Корнилов И. И.* — Изв. АН СССР. Металлы, 1976, № 2, с. 214—217.
362. *Еременко В. Н., Семенова Е. Л., Штепа Т. Д.* — Изв. АН СССР. Металлы, 1980, № 2, с. 212—214.
363. *Савицкий Е. М., Полякова В. П., Рошан Н. Р.* — В кн.: Диаграммы состояния металлических систем. М.: Наука, 1971, с. 190—196.
364. *Молчанов Б. М., Глазунов М. П., Синицын В. И.* — Изв. АН СССР. Химия, 1973, т. 7, № 3, с. 660.
365. *Obrowski W.* — Metall, 1965, Bd 19, S. 745.
366. *Raub E., Fritzsche W.* — Z. Metallkunde, 1962, Bd 53, S. 779.
367. *Schwomma O., Nowotny H., Wiltmann A.* — Monatsch. Chem., 1964, Bd 95, S. 1538.

368. *Hurley G. E., Brophy J. H.* — J. Less-Comm. Metals, 1964, № 7, p. 267—277.
369. *Егизбаева К. Е.* — В кн.: Анализ и технология благородных металлов. М.: Металлургия, 1971, с. 235—237.
370. *Das B. K., Schmerling M. A., Lieberman D. S.* — Mater. Sci. Eng., 1970, v. 6, p. 248.
371. *Greenfield P., Beck P. A.* — J. Metals, 1956, v. 8, p. 265.
372. *Raub E., Fritzsche W.* — Z. Metallkunde, 1963, Bd. 54, S. 317—319.
373. *Пантелеймонов А. Л., Ахметзянов К. Г., Соколов И. Г.* — Вестник МГУ. Химия, 1957, № 6, с. 57.
374. *Kaufman A. R. et al.* — WADD Tech. Rept., 1960, p. 181/Gmelins Handbuch der Anorgan. Chemie, 8 Auflage, Ruthenium, 1970, Bd 63, S. 195.
375. *Schmerling M. A., Das B. K., Lieberman D. C.* — Met. Trans., 1970, v. 1, p. 3273.
376. *Пантелеймонов А. Л., Нестерова О. П., Ахметзенов К. Г.* — Вестник МГУ. Химия, 1965, № 6, с. 20.
377. *Тищенко Г. С., Кулик Л. Я., Черногоренко В. Б.* — В кн.: Сплавы благородных металлов. М.: Наука, 1977.
378. *Rundgwist S.* — Acta Chem. Scand., 1962, v. 16, p. 287.
379. *Hegding R. D., Colvert L. D.* — Can. J. Chem., 1971, v. 39, p. 955.
380. *Holseth H., Kseushus A.* — J. Less. Comm. Metals, 1968, v. 16, p. 479.
381. *Кузьмин Р. Н., Журавлев Н. Н.* — Кристаллография, 1960, т. 5, с. 218.
382. *Журавлев Н. Н., Кертес А. Ж.* — Экспериментальная и теоретическая физика, 1957, т. 32, с. 1313.
383. *Савицкий Е. М., Терехова В. Ф., Бирун Н. А.* — ЖНХ, 1961, т. 6, с. 1960—1962.
384. *Raub E., Mahler W.* — Z. Metallkunde, 1955, Bd. 46, № 3, S. 210.
385. *Wopersnow W., Raub Ch.* — Metall, 1979, H. 12, S. 1261.
386. *Anderson E., Hume-Rothery W.* — J. Less-Comm. Metals, 1960, v. 2, p. 443—450.
387. *Flewitt P., Tate A.* — J. Less-Comm. Metals, 1972, v. 27, p. 339.
388. *Rapperport E. J., Smith M. F.* — Trans. Met. Soc. AIME, 1964, v. 230, № 1, p. 6—11.
389. *Raub E., Mahler W.* — Z. Metallkunde, 1955, Bd. 46, № 4, S. 282—290.
390. *Hellawell A.* — J. Less-Comm. Metals, 1959, v. 1, p. 343—347.
391. *Тылкина М. А., Полякова В. П., Савицкий Е. М.* — ЖНХ, 1962, т. VII, № 2, с. 439—441.
392. *Raub E., Menzel D.* — Z. Metallkunde, 1961, Bd 52, S. 831—833.
393. *Корнилов И. И., Мясникова К. П.* — Изв. АН СССР. Металлургия и горное дело, 1964, № 4, с. 159.
394. *Раевская М. В., Соколовская Е. М.* и др. — Вестник МГУ. Химия, 1974, № 4, с. 467.
395. *Тылкина М. А., Полякова В. П., Савицкий Е. М.* — ЖНХ, 1962, т. VII, в. 6, с. 1467—1478, 1469—1470.
396. *Рошан Н. Р., Полякова В. П., Савицкий Е. М.* — В кн.: Новые методы построения диаграмм состояния. М.: Наука, 1972, с. 89—92.
397. *Hutchinson T.* — Plat. Met. Rev., 1972, v. 16, № 3, p. 88—90.
398. *Raub Cu., Röschel E., Menzel D., Gadnof M.* — Metall, 1971, v. 25, № 7, p. 761—762.
399. *Loelich O., Raub E.* — J. Less-Comm. Metals, 1976, v. 46, № 1, p. 1—6.
400. *Tandelli A., Palenzona A.* — Revue de Chimie Minerale, 1976, v. 13, № 1, p. 54—61.



401. *Spear Kare E.* — U. S. Dep. Commer. Nat. Bur. Stand. Spec., Publ., 1978, № 496/2, p. 744—762.
402. *Еременко В. Н., Семенова Е. Л., Штепа Т. Т.* Металлофизика. Киев: Наукова думка, 1974, вып. 52, с. 112—116.
403. *Семенова Б. Л.* Получение и исследование свойств новых материалов. Киев: Наукова думка, 1978, с. 40—45.
404. *Хансен М., Андерко К.* Структура двойных сплавов: Пер. с англ. Т. I, II. М.: Металлургиздат, 1962. 607 с., 1487 с.
405. *Ghassem H., Raman A.* — Metall Trans., 1973, v. 4, № 3, p. 745—748.
406. *Raman A.* — J. Less-Comm. Metals, 1976, v. 48, № 1, p. 111—117.
407. *Park John.* — J. Res. Nat. Bur. Standards, 1968, A72, № 1, p. 11—17.
408. *Штепа Т. Д.* Физическая химия конденсированных фаз сверхтвердых материалов и их границ раздела. Киев: Наукова думка, 1975, с. 175—191.
409. *Raub E., Roschel E.* — Z. Metallkunde, 1966, Bd 57, № 7, S. 546—551.
410. *Raman A., Schubert K.* — Z. Metallk., 1964, Bd 55, № 11, S. 704—707.
411. *El—Boragy M., Jain K. C., Mayer H. W., Schubert K.* — J. Metallk., 1972, Bd 63, № 11, p. 751—753.
412. *Waterstrat R. M., Manuszewski R. C.* — J. Less-Comm. Metals, 1977, v. 52, № 2, p. 293—305.
413. *Rummery T. E., Heyding R. D.* — Canad. J. Chem., 1967, v. 45, № 2, p. 131—137.
414. *Cao Clinton C., Duwez Pol, Tsueichaug C.* — J. Appl. Phys., 1971, v. 42, № 11, p. 4282—4284.
415. *Raub E., Roschel E.* — Z. Metallk., 1969, Bd 60, № 2, S. 142—144.
416. *Jangg Gerhard, Dörtbudak Tarran.* — Z. Metallk., 1973, Bd 64, № 10, S. 715—719.
417. Редкоземельные металлы, сплавы и соединения/*Дмитриева В. Н., Резухина Т. Н., Вареха А. М.* и др. М.: Наука, 1973, с. 185—186.
418. *Griffin R. B., Gschneider K. A.* — Met. Trans., 1971, v. 2, № 9, p. 2517—2521.
419. *Le Roy J., Moreau J. M., Paccard D., Parthe E.* — Acta Crystallogr., 1979, № 35, p. 1437—1439.
420. *Le Roy J., Paccard D., Moreau J. M.* — J. Less-Comm. Metals, 1980, v. 72, № 1, p. 11—15.
421. *Olcese G. L.* — J. Less-Comm. Metals, 1973, v. 33, № 1, p. 71.
422. *Rogl P., Nowotny H., Benesovsky F.* — J. Monatsh. Chenue, 1971, Bd 102, № 3, S. 678—686.
423. *Ferro R., Capelli R., Marazza R.* e. a. — Atti Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. sci. fis. mat. e. natur., 1968 (1—69), v. 45, № 6, p. 556—563.
424. *O' Connor G. P., Ralph B. A.* — Phil. Mag., 1972, v. 26, № 1, p. 113—142.
425. *Borchers H., Saur G., Lehmann W.* — Metall, 1969, v. 26, № 23, p. 543.
426. *Copeland M. I., Goodrich D.* — J. Less-Comm. Metals, 1969, v. 18, № 4, p. 347—355.
427. *Giessen B. C., Dangel P. N., Grant N. J.* — J. Less-Comm. Metals, 1967, v. 13, p. 62—70.
428. *Журавлев Н. Н., Смирнова Е. М.* — Кристаллография, 1965, т. 10, вып. 6, с.828—832.
429. *Waterstrat R., Manuszewski R.* — J. Less-Comm. Metals, 1973, v. 32, p. 79—89, 331, 343.

430. *Thomson J.* — J. Less-Comm. Metals, 1972, v. 27, № 3, p. 293—296.
431. *Тылкина М. А., Полякова В. П., Шехтман В. С.* — ЖНХ, 1963, т. VIII, вып. 11, с. 2549—2555.
432. *Тылкина М. А., Цыганова И. А., Савицкий Е. М.* — ЖНХ, 1962, т. VII, вып. 7, с. 1917— 1927.
433. *Плеханова Э. А., Курумчина С. Х., Еголев В. Ф.* — ФММ, 1969, т. 27, вып. 3, с. 473—477.
434. *Bucher E., Brinkman W. F.* — Phys. Rev., 1970, v. 1, p. 35—39.
435. *Raub E., Roschel E.* — Z. Metallk., 1970, Bd 61, № 2, S. 113—115.
436. *Raub E.* — Z. Metallk., 1964, Bd 55, № 6, S. 18—21.
437. *Тылкина М. А., Полякова В. П., Савицкий Е. М.* — ЖНХ, 1962, т. VII, вып. 6, с. 1471—1473.
438. *Рудницкий А. А., Полякова В. П.* — ЖНХ, 1962, т. VII, вып. 10, с. 2361—2366.
439. *Park J. J.* J. Res. Nat. Bur. Standards, 1968, A72, № 1, p. 11—17.
440. *Loebich O., Raub Ch. J.* — J. Less-Comm. Metals, 1977, v. 55, № 1, p. 67—86.
441. *Riccardo F., Renzo C., Stefano D., Gabriele C.* — Atti Accad. naz. Lincei, Rend. Cl. sci. fis., mat. e natur., 1968 (1969), 45, № 6, p. 564—566.
442. *Vucht J. H. N., Buschow K. H. J.* — J. Less-Comm. Metals, 1976, v. 48, № 2, p. 345—347.
443. *Sato Y., Sivertsen J. M., Toth L. E.* — Phys. Rev., 1970, Bd 1, № 4, S. 1402—1410.
444. *Угодникова Л. А., Волкенштейн Н. В., Циовкин Ю. Н.* — ФММ, 1971, т. 31, вып. 3, с. 543—547.
445. *Мищенко А. П., Сарычева М. Е., Грязнов В. С.* и др. — Изв. АН СССР. Химия, 1977, № 7, с. 1620—1622.
446. *Савицкий Е. М., Правоверов Н. Л.* — ЖНХ, 1961, т. V, вып. 2, с. 499—501.
447. *Чупина Л. И., Зиновьев В. Е., Полякова В. П.* и др. — ФММ, 1979, т. 48, вып. 3, с. 476—483.
448. *Иверонова В. И., Кацнельсон А. А., Попова И. И.* и др. — УФЖ, 1969, т. 14, № 10, с. 1647—1949.
449. *Wen L., Spruiell J., Williams R.* — J. Appl. Cryst., 1970, v. 3, № 5, p. 297—299.
450. *Hass H., Lucke K.* — Scr. Met., 1972, v. 6, № 8, p. 715—720.
451. *Mendelsohn M. H., Manaka J. A.* — J. Less-Comm. Metals, 1973, v. 32, № 2, p. 314—316.
452. *Jandelli A., Palenzona A.* — J. Less-Comm. Metals, 1974, v. 38, № 1, p. 1—7.
453. *Дмитриева В. Н., Есаулов Н. П., Журавлев Н. Н.* и др. — Труды/ИФМ УНЦ АН СССР, 1971, вып. 28, с. 58—68.
454. *Neumann J. P., Ipser H., Chang Y. A.* — J. Less-Comm. Metals, 1978, № 1, p. 29—31.
455. *Kou S., Chang Y. A.* — Acta met., 1975, v. 23, № 10, p. 1185—1190.
456. *Tien-Hong C., Herbert I., Chang Y.* — Z. Metallk., 1977, Bd. 68, № 2, S. 141—147.
457. *Hiroshi J.* — Acta crystallogr., 1980, A36, № 2, p. 299—303.
458. *Alasafi K. M., Chattopadhyay T., Schubert K.* — J. Less-Comm. Metals, 1978, v. 59, № 1, p. 41—50.
459. *Pratt J. I., Myles K. M., Darby J. B., Mueller M.* — J. Less-Comm. Metals, 1968, v. 14, № 4, p. 427—433.
460. *Шурин А. К., Петьков В. В.* — Изв. АН СССР. Металлы, 1972, № 2, с. 166—168.
461. *Loebich O., Raub E.* — J. Less-Comm. Metals, 1973, v. 30, № 1, p. 47—62.



462. *Joël Le R., Jean-Michel M., Dominique P., Erwin P.* — Acta crystallogr., 1977, Bd 33, № 8, p. 2414—2417.
463. *Palenzona A., Iandelli A.* — J. Less-Comm. Metals, 1974, v. 34, № 1, p. 121—125.
464. *Longworth G., Harris L. K.* — J. Less-Comm. Metals, 1973, v. 33, № 1, p. 83—90.
465. *Moreanu J. M., Parthe E.* — J. Less-Comm. Metals, 1973, v. 32, № 1, p. 91—96.
466. *Olcese G. L.* — J. Less-Comm. Metals, 1973, v. 33, № 1, p. 71—81.
467. *Thomson J. R.* — J. Less-Comm. Metals, 1967, v. 13, № 3, p. 307—312.
468. *Savitskii E. M., Polakova V. P.* — J. Less-Comm. Metals, 1975, v. 43, № 2, p. 169—177.
469. *Fornasini M. L., Mugnoli A., Palenzona A.* — Acta crystallogr, 1979, B35, № 9, p. 1950—1953.
470. *Tandelli A., Palenrona A.* — Revue de Chimie minerale, t. 10, 1973, № 1—2, p. 303—308.
471. Сплавы редких металлов с особыми физико-химическими свойствами/*Савицкий Е. М., Полякова В. П., Рошан Н. Р.* и др. М.: Наука, 1975. с. 102—104.
472. *Mydosh J. A.* — J. Low. Temp. Phys., LT 13, v. 2, N-V—L.: 1974, p. 506—509.
473. *Loebich O., Ir. Raub E.* — J. Less-Comm. Metals, 1973, v. 31, № 1, p. 111—118.
474. *Yakinthos J. K., Gamari-Seale H., La Forest* — J. Phys. status solidi (a), 1977, v. 40, № 2, K105—K108.
475. *Machado da Silva J. M.* — J. Phys., 1979, v. 40, № 5, p. 152—153.
476. *Jordan R. G., Loebich O.* — J. Less-Comm. Metals, 1975, v. 39, № 1, p. 55—62.
477. *Mafhovic T., Schubert K.* — J. Less-Comm. Metals, 1977, v. 55, № 1, p. 45—52.
478. *Zwigmann G.* — Z. Metallkunde, 1963, Bd 54, № 5, S. 517—521.
479. *Khalaff K., Schubert K.* — J. Less-Comm. Metals, 1974, v. 37, № 1, p. 129—140.
480. *Neumann J. P., Chang Y. A.* — Met. Trans., 1976, A7, № 9, p. 1291—1293.
481. *Tidman J. P., Hedgcoek F. T.* — Indian J. Materials, 1973, v. 4, № 2, p. 175—177.
482. *Harris T. R., Norman M., Bryant A. W.* — J. Less-Comm. Metals, 1968, v. 16, № 4, p. 427—440.
483. *Bryant A. W., Bird J. M., Prott J. N.* — J. Less-Comm. Metals, 1975, v. 42, № 2, p. 249—253.
484. *Anontatmula R. P.* — Acta met., 1975, v. 23, № 10, p. 1205—1209.
485. *Fort D., Smallman R. E., Harris I. R.* — J. Less-Comm. Metals, 1973, v. 31, № 2, p. 263—279.
486. Металлические монокристаллы/*Савицкий Е. М., Полякова В. П., Горина Н. Б.* и др. М.: Наука, 1976, с. 127—132.
487. Сплавы редких и тугоплавких металлов с особыми физическими свойствами/*Кириллова М. М., Номерованная Л. В., Носков М. М.* М.: Наука, 1979, с. 254—259.
488. *Bhan S., Gödecke T., Panday R. K., Schubert K.* — J. Less-Comm. Metals, 1968, v. 16, № 4, p. 415—425.
489. *Гузей Л. С., Эванс Дж., Харрис И. Р.* — Титан. Металловедение и технология. Труды 3-й международной конференции по титану. М.: 1978, т. 3, с. 393—399.
490. *Röschel E., Raub C.* — Z. Metallk., 1971, Bd 62, № 11, S. 840—842.

491. *Khalaff K., Schubert K.* — Z. Metallk., 1974, Bd 65, № 5, S. 379—382.
492. *Matkovic P., Wopersnow W., Schubert K.* — J. Less-Comm. Metals, 1977, v. 56, № 1, p. 69—75.
493. *Majni G., Ottaviani G., Zani A.* — Non-Cryst. Solids, 1978, v. 29 (3), p. 301—309.
494. *Ellner M., Gödecke T., Schubert K.* — Z. Metallk., 1973, № 8, S. 566—568.
495. *Marcotte V. C.* — Metall Trans., 1977, B 8, № 1, p. 185—188.
496. *Gissen B. S., Grant N. J., Parker D. P., Manuszewski R. C., Waterstrat R. M.* — Metall Trans., 1980, A11, № 5, p. 709—715.
497. *Waterstrat R. M., Giessen C., Kosh Rosemarie Manuszewski R. C.* — Metall Trans., 1978, A9, № 5, p. 643—648.
498. *Matkovic T., Schubert K.* — J. Less-Comm. Metals, 1977, v. 55, № 2, p. 177—184.
499. *Wopersnow W., Schubert K.* — J. Less-Comm. Metals, 1976, v. 48, № 1, p. 79—87.
500. *Ман Л. И., Имамов Р. М.* — Кристаллография, 1979, т. 24, № 3, с. 632—635.
501. *Wopersnow W., Schubert K.* — J. Less-Comm. Metals, 1977, v. 51, № 1, p. 35—44.
502. *Mdrkovic P., Schubert K.* — J. Less-Comm. Metals, 1977, v. 52, № 2, p. 217—220.
503. *Бабанова Е. Н., Чемеринская Л. С., Обласов А. К.* и др. — Физика металлов и их соединений, 1978, № 6, с. 3—8.
504. *Пальгуев Е. В., Куранов А. А., Сюткин П. Н.* и др. — ФММ, 1976, т. 42, № 1, с. 57—62.
505. *Пынько В. Г., Живаева Л. В., Экономов Н. А.* и др. — ФММ, 1978, т. 45, № 4, с. 879—881.
506. *Терехов Г. И., Тагирова Р. Х., Иванов О. С.* — В кн.: Сплавы для атомной энергетики. М.: Наука, 1979, с. 119—123.
507. Диаграммы состояния металлических систем, М.: ВИНИТИ, 1968, вып. XIV, с. 95.
508. *Nellis W. J., Brodsky M. H.* — J. Appl. Phys., 1970, v. 41, № 3, p. 1007—1008.
509. *Терехов Г. И., Синякова С. И., Ведерников М. В.* и др. — В кн. Физхимия сплавов и тугоплавких соединений с торием и ураном. М.: Наука, 1968, с. 103—106.
510. *Ведерников М. В., Терехов Г. И., Синякова С. И.* и др. — Изв. АН СССР. Металлы, 1969, № 4, с. 191—199.
511. *Cromer Don T., Larson Allen C., Roof R. B.* — Acta crystallorg., 1973, Bd 29, № 3, p. 564—567.
512. *Безносикова А. В., Смотрицкая Е. С., Чеботарев Н. Т.* — Атомная энергия, 1968, т. 25, № 5, с. 430—431.
513. *Gromer Don T.* — Acta crystallogr., 1975, Bd 31, № 6, p. 1760—1761.
514. *Irani R., Cahn R.* — Nature, 1970, v. 226, № 5250, p. 1045—1046.
515. *Карпенюк А. М., Пресняков А. А., Джанбусинов Е. А., Мелихов В. Д.* — УФЖ, 1970, т. 15, № 1, с. 139—141.
516. *Гейченко В. В., Конюка А. К.* — УФЖ, 1976, т. 21, № 10, с. 1648—1653.
517. *Chang Y. A., Hsioa Y., Kau S.* 4 éme Conf. thermodyn. chim., Montpellier, 1975, v. 3, S. 1., s. a. 241—247.
518. *Srikrishnan V., Ficalora P. J.* — Metal Trans., 1974, v. 5, № 6, p. 1471—1475.
519. *Jandelli A., Palenzona A.* — J. Less-Comm. Metals, 1975, v. 43, № 4, p. 205—209.



520. *Harris J. R., Gardner W. E., Taulor R. H.* — J. Less-Comm. Metals, 1973, v. 31, № 1, p. 151—158.
521. *Wald F., Rosenberg A.* — Trans. AIME, 1965, v. 233, № 4, p. 796—799.
522. *Bronger W., Klemm W.* — Z. Anorg. Allgem. Chem., 1962, Bd 319, S. 58—71.
523. *Jain K. C., Bhan S.* — Trans. Ind. Inst. Met., 1973, v. 25, № 3, p. 100—102.
524. *Tisone T., Drobek J.* — J. Vacuum Sci. and Techn., 1972, v. 9, № 1, p. 271.
525. *Савицкий Е. М., Полякова В. П., Воронова Л. И.* — Изв. АН СССР. Металлы, 1983, № 3, с. 19—21.
526. *Gold W., Schubert K.* — J. Kristallogr., 1969, v. 128, № 3—6, p. 406—413.
527. *Jain K., Bhan S.* — Trans. Ind. Inst. Met., 1966, v. 19, p. 49—52.
528. *Waterstaat R. W.* — Met. Trans., 1973, v. 4, № 2, p. 355—466; № 6, p. 1585—1592.
529. *Giessen B., Koch R., Grant N.* — Trans. AIME, 1965, v. 233, № 5, p. 855—859.
530. *Giessen B., Grant N., Parker D.* a. a. — Trans. AIME, 2980, v. 11A, № 5, p. 709—715.
531. *Waterstrat R. M.* — Met. Trans., 1973, v. 4, № 2, p. 455—466; № 6, p. 1585—1592.
532. *Ocken H., Vucht J.* — J. Less-Comm. Metals, 1968, v. 15, № 2, p. 193—199.
533. *Knapton A. G.* — Plat. Met. Rev., 1980, v. 24, № 2, p. 64—69.
534. *Левин М. М., Жорова Л. П.* — Изв. вузов. Цветная металлургия, 1966, № 6, с. 146—149.
535. *Власова Е. Н., Сапожникова Т. П.* — ФММ, 1970, т. 30, вып. 5, с. 980—985.
536. *Darling A.* — Plat. Met. Rev., 1963, v. 7, № 7, p. 96—103.
537. *Rand C. C., Peterson D. E., Roof R. B.* — J. of Nucelar Materials, 75 (1978), № 2, p. 261—273.
538. *Kitchingman W., Rickwick K.* — J. Nucelar Materials, 1966, v. 18, № 2, p. 219.
539. *Lawson A.* — Phys. Letters, 1970, A33, № 4, p. 231—232.
540. *Wise E. M.* Gold Recovery, Properties and Applications. D. Van Nostrand. Co. Juc., 1964. 367 p.
541. *Micme J. M., Gaun-Escard M., Bros I. P.* — High. Temp. Press, 1977, v. 9, № 4, p. 465—469.
542. *Shan I. D., Parlee N. A. D.* — Trans. Met. Soc. AIME, 1968, v. 242, № 5, p. 869—872.
543. *Raub E., Wörwag G.* — Z. Metallkunde, 1955, Bd. 46, № 2, S. 119—128.
544. *Григорьев А. Т., Соколовская Е. М., Буденная Л. Д.* и др. — ЖНХ, 1956, т. 1, № 5, с. 1052—1063.
545. *Правоверов Н. Л., Бегетова И. С.* — Изв. АН СССР. Металлы, 1969, № 6, с. 177—180.
546. *Меньшикова А. З., Дорофеев Ю. А., Тасникова Г. П.* и др. — ФММ, 1979, т. 47, № 6, с. 1185—1189.
547. *Карпов Ю. Г., Сидоренко Ф. А., Верещагин Ю. А.* и др. — ФММ, 1978, т. 45, № 2, с. 294—297.
548. *Карпов Ю. Г., Сидоренко Ф. А., Верещагин Ю. А.* и др. — ФММ, 1979, т. 47, № 2, с. 279—283.
549. *Пальцев Е. В., Куранов А. А., Стюткин П. Н., Сидоренко Ф. А.* — ФММ, 1976, т. 41, № 3, с. 549—552.

550. *Григорьев А. Т., Пантелеймонов Л. А., Куприна В. В.* и др. — ЖНХ, 1962, т. 7, № 5, с. 1110—1116.
551. *Raub E., Wörwag G.* — Z. Metallkunde, 1955, Bd. 46, № 7, S. 513—515.
552. *Рогельберг И. Л., Тарасова Т. Ф., Пальцев Е. В., Карболин В. М.* — Научн. тр. ГИПРОЦМО. М.: Металлургия, 1976, вып. 51, с. 43—52.
553. *Raub E., Wörwag G.* — Z. Metallkunde, 1955, Bd. 46, № 1, S. 52—57.
554. *Григорьев А. Т., Пантелеймонов Л. А., Озерова З. П., Акатова Е. В.* — ЖНХ, 1960, т. 5, № 11, с. 2395—2402.
555. *Muan Arnulf.* — Trans. Met. Soc. AIME, 1962, v. 224, Oct., p. 1081.
556. *Hines W. A., Budnick J. G., Menotti A. H., Paulino R. N., Burch T. I.* — Phys. Rev., 1979, Bd 19, № 1, S. 338—339.
557. *Rao K. V., Rapp O., Lohannesson Ch.* et al. — Physica, 1977, BC86—BC88, Part 2, p. 831—832.
558. *Mc. Canl C., Krohn R., Autonio C. D.* — Trans. Met. Soc. AIME, 1969, v. 245, № 2, p. 432.
559. *Butts A.* Silver Economics, Metallurgy and Use. New-Jersey: D. Van Nostrand, Com. Inc., 1967. 448 p.
560. *Gebhart E., Petzow G.* — Z. Metallkunde, 1962, Bd 53, № 6, S. 373.
561. *Petzow G., Wagner E.* — Z. Metallkunde, 1961, Bd 52, № 11, Part 1, S. 736.
562. *Petzow G., Wagner E.* — Z. Metallkunde, 1962, Bd 53, № 3, Part 2, S. 189.
563. *Gebradt E., Petzow E.* — Z. Metallkunde, 1959, Bd 50, № 12, S. 693.
564. *Knotek O., Lugschneider E., Frings P.* — Metall, 1977, Bd 31, № 12, S. 1305.
565. *Knotek O., Lugschneider E., Frings P.* — Metall, 1978, Bd 32, № 1, S. 33.
566. Tutanso to nezy sory. — Cast and Heat Treat., 1979, v. 32, № 2, p. 76.
567. *Новикова О. А.* — Труды ин-та металлургии АН СССР. М.: Металлургия, 1962, т. 11, с. 148—151.
568. *Mallory P. L., Hensel F. R., Wiggs J.* et al. — Chem. Abstr., 1949, v. 43, p. 5357.
569. *Egan T. E.* — Chem. Abstr., 1958, v. 52, p. 934.
570. *Knigton I. B., Burries L., Feder H. M.* — Nucl. Sci. Abstr., 1961, v. 15, p. 12991.
571. *Messing A. G., Dean O. S.* — Nucl. sci. Abstr., 1960, v. 14, p. 17931.
572. *Каратыгина Е. П., Бурнашова В. В., Раевская М. В., Соколовская Е. М.* — Металлофизика. Вып. 52, Киев: Наукова думка, 1974, с. 105
573. *Berndt A. F., Dwight A. E.* — Trans. AIME, 1968, c. 242, p. 340.
574. *Hollec H.* — J. Less-Comm. Metals., 1977, v. 52, № 1, p. 167—172.
575. *Bozorth R. M.* — Phys. Rev., 1959, v. 115, p. 1595.
576. *Shaltiel D., Wrnick I. H., Jaccarino V.* — J. Appl. Phys., 1964, v. 35, p. 979.
577. *Kumagai Ken-Ichi, Asayama Kunisuke.* — J. Phys. Sci. Jap., 1975, v. 39, № 2, p. 543.
578. *Holleck H.* — J. Nucl. Mater., 1977, v. 66, № 3, p. 273—282.
579. *Dwight A. E., Darby I. B., Lam D. L.* — Nucl. Sci. Abstr., 1964, v. 18, p. 25970.
580. *Holleck H., Kleykamp H.* — J. Nucl. Mater., 1970, v. 35, p. 158.
581. *Гусева Л. Н., Долинская Л. К., Борискина Н. Г.* — Изв. АН СССР. Металлы, 1976, № 5, с. 209—219.
582. *Vollenkle H., Wittman A., Novotny H.* — Monatch. Chem., 1966, Bd. 64, S. 506.
583. *Dwight A. E., Beck P. A.* — Trans. AIME, 1969, v. 245, p. 389.
584. *Holleck H., Tuemmler T.* — J. Nucl. Mater., 1967, Bd 23, S. 88.
585. *Nevitt M. V., Downey J. W., Morris R. A.* — Trans. AIME, 1961, v. 218, p. 1019.
586. *Matthias B. T., Geball T. H., Compton V. B.* — Rev. Mod. Phys., 1963, v. 3, p. 1.
587. *Pillay R. G., Nagarajan R., Tandon P. N.* — J. Phys., 1979, v. 40, № 3, p. 218—220.
588. *Clogston A. M., Matthias B. T., Williams H. I.* — Phys. Rev., 1962, v. 125, p. 541.
589. *Hörz G., Ziedorf R.* — Z. Metallkunde, 1976, Bd 67, № 11, S. 758—765.
590. *Bryant R. T.* — J. Less-Comm. Metals., 1962, v. 4, № 1, p. 62—68.
591. *Schmidt E. F., Barlett M. C., Orgeb H. R.* — Nucl. Sci. Abstr., 1963, v. 17, p. 29312.
592. *Banus M. D., Lavine M. C.* — Mater. Res. Bull., 1966, v. 1, p. 6.
593. *Grant N. I., Abrohamson E. P.* — Chem Abstr., 1962, v. 56, p. 3252.
594. *Aritomi N., Nikada H.* — J. Japan Inst. Met., 1973, v. 37, p. 127.
595. *Holz F. C., van Thyne R. I.* — Nucl. Sci. Abstr., 1963, v. 17, p. 14827.
596. *Савицкий Е. М., Тылкина М. А., Полякова В. П.* — ЖНХ, 1963, т. 8, № 1, с. 146—148.
597. *Панфилов А. С., Свечкарев И. В.* — В кн.: Материалы 2-го Укр. респ. семинара. Киев: Наукова думка, 1978, с. 3—6.
598. *Раевская М. В., Васекин В. В., Чемлева Т. А., Конобас Ю. И.* — Вестник МГУ: Химия, 1984, т. 25, № 1, с. 107—109.
599. *Rogl P.* — Monatch. Chem., 1979, v. 110, № 1, p. 235—243.
600. *Holleck H., Kleykamp H., Franco J. J.* — Z. Metallkunde, 1975, Bd 66, № 5, S. 298—302.
601. *Doyle N. I., Taylor A.* — J. Les-Comm. Metals, 1965, v. 9, № 3, p. 190—205.
602. *Савицкий Е. М., Поварова К. Б., Кондахчан И. Г.* — В кн.: Структура фаз, фазовые превращения и диаграммы состояния металлических систем. М.: Наука, 1974, с. 123—126.
603. *Славев А. Г., Портной В. К., Раевская М. В., Соколовская Е. М.* Изотермическое сечение диаграммы состояния Ag—Rh—Dy при 600 °С. — Деп. ВИНИТИ, 3. III. 77, № 906—77.
604. *Рудницкий А. А., Хотинская А. Н.* — ЖНХ, 1960, т. 5, № 12, с. 2781—2784.
605. *Raub E., Falkenburg G.* — Z. Metallkunde, 1964, Bd 55, № 7, S. 392—397.
606. *Hansen R. C., Raman Arvamudhan.* — Z. Metallkunde, 1970, Bd 61, № 2, S. 115—120.
607. *Holleck H.* — J. Less-Comm. Metals., 1977, v. 52, № 1, p. 167—172.
608. *Holleck H.* — J. Nucl. Mater., 1977, v. 66, № 3, p. 273—282.
609. *Braun H. F., Berry G., Rindserer L.* — J. Less-Comm. Metals, 1974, v. 68, № 1, p. 1.
610. *Holleck H., Kleykamp H.* — J. Nucl. Mater., 1972, Bd 54, № 1, S. 47—54.
611. *Haines H. R., Potter P. E.* — Thermodun. Nucl. Mater., Proc. Symp. Vienna, 1974, v. 2, Vienna, 1975, p. 145—172. Discuss. 172—173.
612. *El-Boragy M., Scubert K.* — Z. Metallkunde, 1971, Bd 62, № 9, S. 667—675.
613. *Masumota Hakaru, Watanabu Kioyshi.* — J. Jap. Inst. Metals, 1975, v. 39, № 10, p. 1005—1009.

614. *Кузьмин Р. Н., Никитина С. В.* — Изв. АН СССР. Металлы, 1960, № 4, с. 215—217.
615. *Seidel E. R., Litterst F. J., Kalvios G. M.* — J. Magn. and Magn. Mater., 1975, v. 1, № 1, p. 19—22.
616. *Hines W. A., Budnick J. J., Menotti A. H., Paolino R. N., Burch T. H.* — Phys. Rev., 1979, v. B19, № 1, p. 338—347.
617. *Рудницкий А. А., Полякова В. П.* — ЖНХ, 1962, т. 7, № 1, с. 151—156.
618. *Horyn R.* — J. Less-Comm. Metals., 1976, v. 44, p. 221—227.
619. *Horyn R.* — J. Less-Comm. Metals., 1976, v. 45, p. 315—321.
620. *Horyn R.* — J. Less-Comm. Metals., 1976, v. 50, № 1, p. 7—14.
621. *Chiu L. B., Elliston P. R., Steward A. M., Taylor K. N. R.* — J. Less-Comm. Metals., 1979, v. 65, № 1, p. 59—66.
622. *Chiu L. B., Elliston P. R., Steward A. M., Taylor K. N. R.* — J. Phys. 1979, v. F9, № 5, p. 955—965.
623. *Drys M.* — J. Less-Comm. Metals., 1977, v. 52, № 1, p. 81—85.
624. *Panda S. C., Phal Ram Bhaus.* — Proc. Symp. Phase Transform. and Phase Equilibria. Bangalore. 1975, Bd. 1, 1977, S. 352—358.
625. *Horyn R., Folick-Kokot L., Iliev N.* — J. Less-Comm. Metals, 1978, v. 57, № 2, p. 69—74.
626. *Leger J. M., Susse C., Mele B. Vodar.* — C. r. Acad. Sci., 1967, v. C165, № 17, p. 892—895.
627. *Григорьев А. Т., Соколовская Е. М., Алтунина Л. Н., Максимова М. В.* — ЖНХ, 1960, т. 5, № 5, с. 1112—1118.
628. *Григорьев А. Т., Пожарская Г. В.* — ЖНХ, 1963, т. 8, № 1, с. 141—145.
629. *Григорьев А. Т., Пожарская Г. В.* — ЖНХ, 1963, т. 8, № 12, с. 2694—2699.
630. *Григорьев А. Т., Пантелеймонов Л. А., Куприна В. В., Рыбакова Л. И.* — ЖНХ, 1956, т. 1, № 5, с. 1067—1073.
631. *Krishna R. K.* — J. Less-Comm. Metals, 1965, v. 9, № 1, p. 70—75.
632. *Raub E., Loebich O., Plate W., Krill H.* — Z. Metallkunde, 1971, Bd 62, № 11, S. 826—830.
633. *Khan H. R., Raub Ch. J.* — J. Less-Comm. Metals, 1979, v. 64, № 1, p. 1—5.
634. *El-Boragy M., Schubert K.* — Z. Metallkunde, 1971, Bd 62, № 4, S. 314—322.
635. *Правоверов Н. Л., Бегетова И. С.* — Труды/ВНИИЭМ. М.: Отделение ВНИИЭ по стандартизации и нормализации в электротехнике, 1978, т. 57, с. 102—104.
636. *Славев А. Г., Портной В. К., Раевская М. В., Соколовская Е. М.* — Вестник МГУ. Химия, 1978, т. 19, № 3, с. 289—292.
637. *Славев А. Г., Портной В. К., Раевская М. В., Соколовская Е. М.* — Вестник МГУ. Химия, 1977, т. 18, № 6, с. 695—698.
638. *Rao N. Kondal., Winterhager H.* — Trans. Ind. Inst. Metals, 1956—1957, v. 10, p. 139—148.
639. *Лобода Т. П., Раевская М. В., Соколовская Е. М.* — Исследование взаимодействия палладия с серебром, титаном и цирконием. — Деп. ВИНИТИ, 31.01.75, № 273—75. 10 с.
640. *Григорьев А. Т., Соколовская Е. М., Захарова М. И., Максимова М. В.* — ЖНХ, 1960, т. 5, № 4, с. 894—901.
641. *Пугачев В. А., Николаев Е. И., Бусол Ф. И., Нам Б. П., Шабалин И. Н.* — ЖФХ, 1973, т. 47, № 1, с. 36—40.
642. *Черняев И. И., Желиговская Н. Н., Борисенкова М. К., Субботина Н. А.* — ЖНХ, 1968, т. 13, № 6, с. 1620—1625.
643. *Krompbolz K., Weiss Abarich.* — J. Less-Comm. Metals, 1967, v. 50, № 2, p. 213—222.



644. *Köster W., Rawe H. R., Tackenchi J.* — Z. Metallkunde, 1962, Bd. 53. № 12, S. 749—754.
645. *Chen W., Tsuei C.* — Phys. Rev., 1972, v. 5, № 3, p. 901—904.
646. *Subrachnayan A. V., Schubert K.* — J. Less-Comm. Metals, 1973, v. 32, № 2, p. 199—206.
647. *Bhesgava M. K., Schubert K.* — Z. Metallkunde, 1975, Bd 66, № 9, S. 542—545.
648. *Schubert K., Heinzich S.* — Z. Metallkunde, 1975, Bd 66, № 6, S. 353—355.
649. *Kosovink J., El-Boragy M., Schubert K.* — Metall, 1972, Bd 26, № 9, S. 917—920.
650. *Kosovink J., Grgasovic T.* — Z. Rud. Metal, 1972, № 1, S. 65—77.
651. *El-Boragy M., Schubert K.* — Z. Metallkunde, 1970, Bd 61, № 8, S. 579—584.
652. *Терехов Г. И., Синякова С. И., Тагирова Р. Х., Иванов О. С.* — Реакторное материаловедение: Труды конф. по реакторному материаловедению. М.: Наука, 1978, т. 4, с. 256, 257—275.
653. *Marcus M. A.* — Acta Met., 1979, v. 27, № 5, p. 891—902.
654. *Woperanow W., Schubert K.* — J. Less-Comm. Metals, 1977, v. 52, № 1, p. 1—12.
655. *Mayer H. W., Bhatt J. S., Schubert K.* — J. Less-Comm. Metals, 1979, v. 66, № 1, p. 1—9.
656. *Кестер В., Гмелинг В. В.* Тонкая структура и свойства твердых растворов. М.: Металлургия, 1968, с. 83—98.
657. *Blissard M., Boolchand P., Longouche G.* — J. Appl. Phys., 1979, v. 50, № 3, Part 2, p. 2075—2077.
658. *Лашук Е. П.* Фазовые равновесия в системе никель—палладий—молибден. — Деп. ВИНИТИ, 1983.
659. *Modosh L. A., Roth S.* — Phys. Letters, 1979, v. A69, № 5, p. 350—352.
660. *Zwingmann G.* — Metall, 1964, Bd 18, № 7, S. 708—710.
661. *Köster W., Aallam M.* — Z. Metallkunde, 1958, Bd 49, № 5, S. 140—148.
662. *Куприна В. В., Григорьев А. Т.* — Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1961, т. 4, № 1, с. 7—10.
663. *Григорьев А. Т., Куприна В. В.* — ЖНХ, 1961, т. 6, № 8, с. 1891—1901.
664. *Куприна В. В., Григорьев А. Т.* — ЖНХ, 1958, т 3, № 12, с. 2736—2739.
665. *Пантелеймонов Л. А., Бирун Н. А., Губиева Д. Н.* — ЖНХ, 1960, т. 5, № 7, с. 1635—1637.
666. *Коуров Н. И., Циовкин Ю. Н., Волкенштейн Н. В.* — ФТТ, 1979, т. 21, № 5, с. 1511—1514.
667. *Циовкин Ю. Н., Коуров Н. И., Волкенштейн Н. В.* — ФММ, 1976, т. 42, № 2, с. 406—408.
668. *Келарев В. В., Вохмянин А. П., Пирогов А. Н., Сидоров С. К.* — Труды ин-та физики металлов АН СССР. Свердловск: Изд-во ин-та физики металлов, 1977, вып. 35, с. 34—40.
669. *Волков В. А., Куранов А. А., Машаров С. И., Сюткин П. Н.* — ФММ, 1979, т. 47, № 3, с. 516—523.
670. *Дехтяр И. Н., Нищенко М. М., Шевченко В. И.* — Физика низких температур, 1978, т. 4, № 8, с. 1068—1071.
671. *Zentkova A., Duhaj P., Zentko A., Tima T.* — Phisica, 1977, BC86—BC88, Part 2, p. 787—789.
672. *Карпов Ю. Г., Сидоренко Ф. А.* — ФММ, 1979, т. 47, № 2, с. 279—283.

673. *Григорьев А. Т., Пантелеймонов Л. А., Соколовская Е. М., Бунина Т. В., Мастюгина М. В.* — Изв. сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 1956, т. 27, с. 185—197.
674. *Butoin P., Duhaj P.* — Crehost J. Phis., 1976, v. B26, № 2, p. 208—214.
675. *Волков В. А., Куранов А. А., Сюткин П. А., Машаров С. И.* — ФММ, 1979, т. 47, № 3, с. 617—621.
676. *Wopersnow W., Schubert K.* — Z. Metallkunde, 1976, Bd 67, № 12, S. 807—810.
677. *Landolt C., Muan A.* — Trans. Met. Soc. AIME, 1969, v. 245, № 4, p. 891—796.
678. *Новикова О. А., Рудницкий А. А.* — ЖНХ, 1958, т. 3, с. 729—749.
679. *Carmio S. M., Meijering J. L.* — Z. Metallkunde, 1973, Bd 64, № 3, S. 170—175.
680. *Oppelt A., Bushow K. H.* — Phys. Rev. Solid State, 1976, v. 13, № 11, p. 4698—4704.
681. *Chattopodhyay T., Khalaff K., Schubert K.* — Metall, 1974, Bd 28, № 12, S. 1160—1168.
682. *Gadella A. A., Schubert K.* — Z. Metallkunde, 1975, Bd 66, № 5, S. 307—310.
683. *Копецкий И. В., Павлюченко А. В.* — ФММ, 1976, т. 42, № 2, с. 296—299.
684. *Khaldoun M., Alasafi, Schubert K.* — Z. Metallkunde, 1979, Bd 70, № 11, S. 746—749.
685. *Статнова Е. А., Куприна В. В.* — Вестник МГУ. Химия, 1974, т. 15, № 2, с. 243—245.
686. *Статнова Е. А., Куприна В. В.* — Вестник МГУ. Химия, 1974, т. 15, № 3, с. 373—374.
687. *Lewis B. G., Williams D. E. G.* — J. Less-Comm. Metals, 1976, v. 44, p. 337—339.
688. *Williams D. E. G., Lewis B. G.* — Z. Metallkunde, 1979, Bd 70, № 7, S. 386—389.
689. *Матвеева М. П., Волкова Р. М., Марчукова И. Д.* — ФММ, 1977, т. 43, № 3, с. 657—660.
690. *Волков В. А., Куранов А. А., Машаров С. И., Сюткин П. Н.* — ФММ, 1979, т. 47, № 3, с. 516—523.
691. *Stevens G. T., Hartherly M., Bowles J. S.* — J. Mater. Sci., 1978, v. 13, p. 499—504.
692. *Hadjipanayis G., Geunt P.* — IEEE Trans. Mag., 1976, v. 12, № 4, p. 393—395.
693. *Elliot G.* — Nucl. Sci. Abstr., 1957, v. 11, p. 9581.
694. *Логунов А. В., Петрушин Н. В., Тылкина М. А., Жданова Л. Л.* — В кн.: Физико-химические свойства сплавов рения. М.: Наука, 1979, с. 98—103.
695. *Aritomi N.* — J. Japan Inst. Metals, 1973, v. 37, p. 118.
696. *Рытвин Е. И., Кузнецов Г. М., Руденко А. И., Мещанинов Б. А.* — В кн.: Платиновые сплавы для стеклоплавильных аппаратов. М.: Химия, 1977, с. 82—85.
697. *Masumoto Hakaru, Watanabe Kiyoshi.* — J. Japan Inst. Met., 1976, v. 40, № 2, p. 133—135.
698. *Webster P. J., Ramadan M. R. I.* — J. Magn. and Magn. Mater., 1977, v. 5, № 1, p. 51—59.
699. *Дружинина И. П., Фраковникова А. А., Владимирская Т. М.* — Науч. тр./ГИРЕДМЕТ. М.: ОНТИ ГИРЕДМЕТ, 1978, т. 85, с. 51—57.



700. *Ярополова Е. И., Татаркина А. Л., Раевская М. В., Соколовская Е. М.* Исследование квазичетверной системы $SmRu_2$—$SmFe_2$—$SmCo_2$—$SmNi_2$. — Деп. ВИНИТИ, 10.01.78, № 147—78.
701. *Heraus W. C., Raucker H. G.* — Chem. Abstr., 1958, v. 52, p. 8028.
702. *Floreen S., Hayden H. W.* — Trans. AIME, 1967, v. 239, p. 1405.
703. *Birmingham Small Arms. Co.* — Chem. Abstr., 1967, v. 66, p. 68540.
704. *Raub E., Falkenburg G.* — Z. Metallkunde, 1964, Bd 55, № 7, S. 392—397.
705. *Жмурко Г. П., Соколовская Е. М., Раевская М. В., Брауэр Ю. А., Приставко В. В.* — Вестник МГУ. Химия, 1983, т. 24.
706. *Spengler H.* — Schweiz. Maschinenmarkt, 1972, № 33, S. 54—59.
707. *Wise E. M.* Gold Recovery, Properties and Applications. D. Van Nostrand Co. Inc., 1964. 367 p.
708. *Dekany Y., Mayer U.* — Metallwiss. und Technik, 1977, Bd 31, № 7, S. 718—720.
709. *Schift K.-L., Harmsen N.* — Metall, 1976, Br 33, № 7, S. 620—624.
710. *Schnable R., Schift K.-L.* — Metall, 1978, Bd 32, № 7, S. 662—665.
711. *Rühlicke D.* — Neue Hütte, 1977, Bd. 22, № 7, S. 361—365.
712. *Крамер Б. М.* — В кн.: Покрытия драгоценными и редкими металлами. М.: МДНТП, 1968. 101 с.
713. *Сато М.* — Нихон киндзоку чаккайси, 1972, т. 36, № 8, с. 765—768.
714. *Stöckel D., Dihlmann M.* — Z. Werkstoffentechn., 1973, Bd 4, № 3, S. 121—124.
715. *Häussler G.* — Neue Hütte, 1973, Bd 18, № 6, S. 322.
716. *Мелашенко И. П.* Электрические коммутирующие контакты и материалы из них. М.: Информэлектро, 1976. 68 с.
717. *Schröder K. H., Schulz E. D.* — Metallwiss. und Technik, 1979, № 5, S. 463—466.
718. *Waeczuk E.* — Metall, 1977, Bd 31, № 4, S. 381—389.
719. *Теодорович О. К., Братерская Г. Н., Костецкая Л. И.* — В кн.: Сильноточные электрические контакты. Киев: Наукова Думка, 1976, с. 5—10.
720. *Братерская Г. Н., Костецкая Л. И., Теодорович О. К.* — В кн.: Электрические контакты. М.: Энергия, 1972, с. 183—189.
721. *Poniatowski M., Schröder K. N., Schulz E. D.* — Metall, 1977, Bd. 31, № 12, S. 1338.
722. *Waeczuk E.* — Metall, 1978, Bd 32, № 12, S. 1264.
723. Точность контактных методов измерения температуры/*Гордов А. Н., Малков Я. В., Эргарт Н. Н., Ярышев Н. Я.* — М.: Изд-во стандартов, 1976. 236 с.
724. *Данишевский С. К., Сведе-Швец Н. И.* Высокотемпературные термопары. М.: Металлургия, 1977. 232 с.
725. Таблицы физических величин: Справочник/Под ред. акад. *Кикоина И. К.* М.: Атомиздат, 1976. 1008 с.
726. *Линевег Ф.* Измерение температур в технике: Справочник: Пер. с нем./Под ред. *Чарихова Л. А.* М.: Металлургия, 1980. 544 с.
727. *Блатт Ф. Дж., Шредер П. А., Фоил К. Л., Грейг Д.* Термоэлектродвижущая сила металлов: Пер. с англ./Под ред. *Белащенко Т. Н.* М.: Металлургия, 1980. 248 с.
728. *Куритнык И. П., Стаднык Б. И.* Термоизмерения. Серия радиоэлектроника и связь. М.: Знание, 1979, № 7. 64 с.
729. *Правоверов Н. Л., Савицкий Е. М.* — ЖНХ, 1962, VII, № 6, с. 1336—1338.
730. *Нехензи Е. Ю., Адаховский А. П., Титова Т. Н., Агушевич Н. С.* — Изв. АН СССР. Металлы, 1979, № 4, с. 224—228.
731. Platinum Metals Rev., 1963, v. 7, № 2, p. 53.
732. *Bertodo.* — Platinum Metals Rev., 1964, v. 8, № 4, p. 128—130.

733. Электротехнический справочник. Т. I/Под ред. *Герасимова В. Т., Жукова Л. А., Грудинского П. Г.* и др. М.: Энергия, 1980. 519 с.
734. Прецизионные сплавы: Справочник/Под ред. *Молотилова Б. В.* М.: Металлургия, 1983. 437 с.
735. *Ермаков Л. Е., Соколовская Н. И., Цурин В. А., Иванова Г. В., Магат Л. М.* — ФММ, 1978, т. 46, вып. 4, с. 733—740.
736. *Саханская И. Н., Тейтель Е. И., Тимофеев Н. И.* и др. — ФММ, 1980, т. 40, вып. 2, с. 363—370.
737. *Zarabi M. J.* — Electromics Information, 1974, v. 2, № 3, p. 213.
738. *Лашко Н. Ф., Лашко С. В.* Пайка металлов. Изд. 3-е, М.: Машиностроение, 1977. 328 с.
739. *Chaston J. C.* — Intern. Metals Rev., 1977, v. 22, p. 25.
740. *Sloboda M. H.* — Gold Bull., 1971, v. 4, № 1, p. 2.
741. *Pattee H. E.* — High Temperature Brasing, W. R. C. Bull., Columbus, Ohio, 1975, № 187, p. 3.
742. *Walen S. J.* — Weld. Eng., 1968, v. 53, № 3, p. 62.
743. Технология тонких пленок. Т. I: Пер. с англ./Под ред. *Майселла Л., Глэнга Р.* М.: Советское радио, 1977, с. 50—55.
744. *Чистяков Ю. Д., Райкова Ю. П.* Физико-химические основы технологии микроэлектроники. М.: Металлургия, 1979. 408 с.
745. *Достанко А. П.* Технология интегральных схем. Минск: Высшая школа, 1982, с. 153—166.
746. *Sinha A. K., Read M. H., Smith T. E.* — J. Electrochem. Soc., 1973, v. 120, № 12, p. 1775—1778.
747. *Poate J. M., Tisome T. C.* — Appl. Phys. Lett., 1974, v. 24, № 8, p. 391—393.
748. Тонкие пленки, взаимная диффузия и реакции. Пер. с англ./Под ред. *В. Ф. Киселева* и *В. В. Поспелова.* М.: Мир, 1982. 576 с.
749. *Giuliano M. N., Natale M. R.* — IEEE Conf. Rec., Conf. Electron. Device Techn. N.-Y. 1973, p. 182.
750. *Lisiak K. O., Milnes A. G.* — Sol. St. Electron., 1975, v. 18, № 6, p. 533—540.
751. Плазменная металлизация в вакууме/*Достанко А. П., Грушецкий С. В., Киселевский Л. И., Пикуль М. И., Ширипов В. Я.* Минск: Наука и техника, 1983, с. 183—189.
752. *Terry L., Wilson E.* — TIHER, 1969, № 9, p. 57.
753. *Procop G. S., Joseph K. K.* — Appl. Phys., 1972, v. 43, № 6, p. 2595.
754. *Вихрова С. Б., Виноградов С. Н.* — В кн.: Обзоры по электронной технике. Серия 2. М.: ЦНИИэлектроники вып. 12 (579), 1978, с. 1—38.
755. *Caaali C., Campisano S. U., Lau S. S.* — J. Appl. Phys., 1—75, v. 46, № 7, p. 2831—2836.
756. *Tertig D. J., Robinson G. J.* — Sol. St. Electron., 1976, v. 19, p. 407.
757. *Parekh P. C., Sirrine R. C., Lemieux P.* — Sol. St. Electron., 1976, v. 19, № 5, p. 493.
758. *Лебедев А. А., Юнусов М. С., Мамадалимов А. Г., Турнусов Н. А.* — Физика и технология полупроводников, 1974, т. 8, № 4, с. 691—693.
759. *Дорфман В. Ф.* Микрометаллургия в микроэлектронике. М.: Металлургия, 1978, с. 52—59.
760. *Юнусов М. С., Турсунов Н. А.* — Физика и технология полупроводников, 1974, т. 8, № 6, с. 1145—1150.
761. *Coe D. J., Rhoderich E. H., Gerzon P. H., Tinsley A. W.* — Institute of Physics conf., 1975, № 22, p. 74—83.
762. *Sundström K. E., Petersson S., Tove P. A.* — Phys. Stat. Sol., 1973, v. 20, № 2, p. 653—668.
763. *Азимов С. А., Юнусов М. С., Каримов Ф. К., Хатамкулов Г.* — В кн.: Легированные полупроводники. М.: Наука, 1975, с. 21—23.
764. *Ohdomari J., Tu K. N., D'Heurle F. M., Kuan T. S., Petersson S.* Appl. Phys. Lett., 1978, v. 33 (12), № 15, p. 1028—1030.
765. *Ohdomari J., Kuan T. S., Tu K. N.* — J. Appl. Phys., 1979, v. 50, p. 7020—7029.
766. *Freyer J., Harth W.* — AEU, 1974, v. 28, № 11, p. 482—483.
767. *Vossen J. J., Schable C. J., Kern L.* — J. Vac. Sci. ans Technol., 1974, v. 11, № 1, p. 60—70.
768. *Комашко В. А., Мословский Ф. Н., Туз В. Ф.* — В кн.: Полупроводниковая техника и электроника, 1974, вып. 14, с. 98—101.
769. *Del-Monte L. A.* — Compon. Conf. Washington D. C. N-Y, 1973, № 4, p. 21—25.
770. Интегральные схемы. Принципы конструирования и производства/Под ред. *Колосова А. А.* М.: Советское радио, 1978, 231 с.
771. *Джунаидов С. С., Книгин П. И., Урманов Н. А., Шопен В. И.* — Физ. и технология полупроводников, 1974, т. 8, № 3, с. 602—604.
772. *Кумая Фуминора, Кикути Эй Ота Масая* — 1973, вып. 12, № 6, p. 96—100.
773. *Kallfass T.* — NTG-Fachber, 1977, v. 60, p. 219—222.
774. *Смирнов В. И., Матта Ф. Ю.* — В кн.: Теория конструкций контактов в электронной аппаратуре. М.: Советское радио, 1974, с. 106—118.
775. *Aristotelis C., Howard D.* — J. Electron. Mater., 1974, v. 3, p. 25—35.
776. *Schiavone L. M., Pritchard A. A.* — J. Appl. Phys., 1975, v. 46, p. 452—453.
777. *Kellner W.* — Simens Forsch- und Entwicklungsber., 1975, v. 4, № 3, p. 137—140.
778. *Лобанов В. В., Каган Г. Е., Гук Ю. Н.* — ЖФХ, 1980, т. 54, № 11, с. 2819—2821.
779 *Gillet E., Gruzza B.* — Surface Sci., 1980, v. 97, № 2—3, p. 553—563.
780. *Allmen M., Lau S. S., Mäenpää M., Tsaur B. Y.* — Appl. Phys., Lett., 1980, v. 37, № 1, p. 84—86.
781. *Crinolds H., Robinson G. Y.* — J. Vac. Sci. and Technol., 1—77, v. 14, № 1, p. 75—78.
782. *Tsaur B. Y., Lau S. S., Mayer J. W.* — Appl. Phys. Lett., 1979, v. 35, p. 225.
783. А. с. 572539 (СССР)/*Достанко А. П., Гойденко П. П., Кушнер Л. К., Чистяков Ю. Д.* Опубл. в Б. И., 1974, № 34, 70 с.
784. *Достанко А. П., Путилин В. П., Шавикова О. А.* и др. — Электронная промышленность, вып. 6, 1972, с. 311.
785. *Достанко А. П., Чистяков Ю. Д., Шавикова О. А.* и др. — Электронная техника. Материалы, вып. 4, 1972, с. 128.
786. *Достанко А. П.* — Изв. АН БССР. Сер. физико-технич. наук, № 4, 1976, с. 101—107.
787. *Достанко А. П.* — Электронная обработка материалов, 1976, № 6 (72), с. 66—70.
788. *Баранов В. В., Достанко А. П.* и др. — Электронная промышленность, 1975, № 2, с. 45.
789. *Баранов В. В., Достанко А. П., Мурашкин В. П., Цуканов Л. Н.* — Электронная техника, сер. 3, вып. 6 (60), 1975, с. 13.
790. *Достанко А. П.* — ДАН БССР. Радиоэлектроника, 1977, т. XXI, № 1, с. 24—26.
791. *Лапина Л. Н., Попова Г. Е., Трубачева Г. А.* — Обзоры по электронной технике, сер. 6, вып. 6 (745), 1980, с. 76.

792. *Достанко А. П., Шаталов В. В.* Анализ систем металлизации интегральных схем. Учебное пособие. Минск: МРТИ, 1975, с. 1—34.
793. *Руднев В. В., Лаврентьев К. М., Аигина Н. Р., Белова Н. С.* — Зарубежная электронная техника, 1974, вып. 10, с. 42—54.
794. *Достанко А. П., Ивкин В. М., Баранов В. В., Портнов Л. Я.* — Электронная техника, 1980, сер. 8, вып. 4 (82), с. 51—62.
795. *Чистяков Ю. Д., Яковлев Г. А.* — Обзоры по электронной технике, сер. 7, вып. 2 (625), 1979, с. 14—34.
796. *Клименская Д. А., Афанасьева М. А., Глозман А. А., Александрова И. Н.* — Обзоры по электронной технике, сер. 5, вып. 4 (753), 1980, с. 17.
797. *Колешко В. М.* — В кн.: Ультразвуковая микросварка. Минск: Наука и техника, 1977, с. 179—184, 284—289.
798. *Вячеславов П. М., Грилихес С. Я., Буркат Г. К., Круглова Е. Г.* Гальванотехника благородных и редких металлов. Л.: Машиностроение, 1970, 145 с.
799. *Локгитанова О. Г., Налитова Г. А., Камышина А. А.* — Электронная техника, 1980, сер. 7, вып. 5(102), с. 11—17.
800. *Гаврилова И. П., Юдина А. К.* — В кн.: Покрытия драгоценными и редкими металлами. М.: МДКТП, 1968, 123 с.
801. *Вайнштейн М. З., Зимина И. С.* — Электронная техника, 1978, сер. 7, вып. 3 (88), с. 23—25.
802. Инженерная гальванотехника в приборостроении/Под ред. *Гинберга М.* М.: Машиностроение, 1977, с. 192—216.
803. Прикладная электрохимия/Под ред. *Ротиняна А. Л.* Л.: Химия, 1974, 291 с.
804. *Гершинский А. Е., Ржанов А. В., Черепов Е. К.* — В кн.: Микроэлектроника, т. II, вып. 2, 1982, с. 83—92.
805. *Wittmer M., Smith D. L., Lew P. W., Nicolet M.-A.* — Solid-State Electronics, 1978, № 21, p. 573—580.
806. *Pellegrini B.* — Solid-State Electronics, 1975, № 18, p. 417—426.
807. *Вихрова С. Б., Виноградов Р. Н.* — Обзоры по электронной технике. Серия полупроводниковые приборы: М.: ЦНИИ Электроника, 1978, вып. 12 (579), 42 с.
808. *Canali C., Catellani C., Prudenzetl M., Wadlin W. H., Evans C. A.* — Appl. Phys. Lett., 1977, v. 31, № 1, p. 43—45.
809. *Hiroshi I., Kohki H., Masao N., Seijiro F.* — Surface Sci., 1979, v. 86, p. 711—717.
810. *Coe D. J., Rhoderich E. H.* — Institute of Physics conf. Cer., 1978, № 22, p. 74—83.
811. *Daniluk S., Mequire G. F.* — J. Appl. Phys., 1974, v. 45, № 12, p. 5141—5144.
812. *Canali C., Silvestri L., Gelotty G.* — J. Appl. Phys., 1979, v. 50, № 9, p. 5768—5772.
813. *Bower R. W., Sigurd D., Scott R. E.* — Solid-State Electronics, 1973, v. 16, № 12, p. 1461.
814. *Ohdomari T. S., Tu K. N., d'Heurie F. M., Kuan T. S.* — Appl. Phys. Lett., 1978, v. 33, № 12, p. 1028—1030.
815. *Ohdomari T. S., Kuan, Tu K. N.* — J. Appl. Phys., 1979, v. 50, № 11, p. 7020—7029.
816. *Tsaur B. Y., Liau Z. L., Mayer J. W.* — Appl. Phys. Lett., 1979, v. A71, № 2—3, p. 270—272.
817. Свойства и применение платиновых металлов и сплавов в производстве стекловолокна. М.: ВНИИСПВ, 1973. 156 с.
818. *Новиков И. И., Рытвин Е. И., Слотинцев Н. М.* — МИТОМ, № 4, 1974.



819. *Новиков И. И., Рытвин Е. И., Слотинцев Н. М.* — Изв. вузов. Цветная металлургия, № 3, 1976, с. 117—121.
820. *Васильева Е. В., Лазарева И. Ю., Угасте Ю. Э., Скотников С. А.* — Защита металлов, 1974, вып. 10, № 3, с. 349—350.
821. *Егорова Р. В., Серков А. Т., Фингер Т. Т., Телышева А. Ф.* — Химические волокна, 1977, № 3, с. 70—71.
822. Редкие металлы: Справочник: Пер. с англ. М.: Мир, 1965, 320 с.
823. *Burke D. P.* — Chemical Week, 1979, March 28, p. 42—54; April 4, p. 46—64.
824. *Cohn J. G.* — Engelhard Industries Technical Bull., 1968, v. 9, № 1, p. 5—9.
825. *Hartog F., Zwietering P.* — J. Catalysis, 1963, v. 2, № 1, p. 79—86.
826. *Harting W. H., Chaug J.-T.* — J. Am. Chem. Soc., 1952, v. 74, № 12. p. 5927—5931.
827. Каталитические свойства веществ: Справочник/Под ред. *Рейтера В. А.* Киев: Наукова думка, 1968. 1564 с.; 1975, т. 2, кн. 1 и 2. 1623 с.; 1976, т. 3, 1031 с.
828. *Грязнов В. М., Полякова В. П., Савицкий Е. М.* и др. — Изв. АН СССР. Серия химическая, 1970, № 11, с. 2520—2524.
829. *Грязнов В. М.* — ДАН СССР, 1969, т. 189, № 4, с. 794—796.
830. *Грязнов В. М.* — Вестник АН СССР, 1975, № 8, с. 34—39.
831. *Wagner C., Hauffe K.* — Z. Elektrochem., 1939, Bd. 45, S. 409—416.
832. *Ubellohde A. R.* — Journ. Chem. Soc. 1949, p. 2008—2013.
833. *Казанский В. Б., Воеводский В. В.* — ДАН СССР, 1957, т. 116, с. 633.
834. *Темкин М. И., Аппельбаум Л. О.* — В кн.: Проблемы физической химии. М.: Госхимиздат, 1958, с. 94—100.
835. *Kowaka M.* — J. Japan Inst. Metals, 1959, v. 23, p. 655—659.
836. *Kowaka M., Joncich M. J.* — Mem. Inst. Scient and Industr. Res., Osaka Univ., 1959, v. 16, p. 113—117.
837. *Wood B. J., Wise H.* — J. Catalysis, 1966, v. 5, p. 135—145.
838. *Wood B. J.* — J. Catalysis, 1968, v. 11, № 1, p. 30—34.
839. А. с. 256735 (СССР)/*Смирнов В. С., Грязнов В. М., Мищенко А. П.* Опубл. в Б. И., 1969, № 35, 20 с.
840. А. с. 256745 (СССР)/*Смирнов В. С., Грязнов В. М., Мищенко А. П.* Опубл. в Б. И., 1969, № 35, 22 с.
841. *Inami S. H., Wood B. J., Wise H.* — J. Catalysis, 1969, v. 13, p. 397—403.
842. А. с. 274092 (СССР)/*Грязнов В. М.* Опубл. в Б. И., 1970, № 21, 24 с.
843. *Грязнов В. М., Смирнов В. С., Иванова Л. К., Мищенко А. П.* — ДАН СССР, 1970, т. 190, № 1, с. 144—147.
844. *Simmonds P. G., Shoemake G. R., Lovelock J. E.* — Analit. Chem., 1970, v. 42, № 8, p. 881—885.
845. *Yolles R. S., Wood B. J., Wise H.* — J. Catalysis, 1971, v. 21, p. 66—69.
846. А. с. 321277 (СССР)/*Смирнов В. С., Грязнов В. М., Мищенко А. П., Родина А. А.* Опубл. в Б. И., 1971, № 35, 36 с.
847. А. с. 333963 (СССР)/*Грязнов В. М., Храпова Е. В.* Опубл. в Б. И., 1972, № 12, 22 с.
848. *Смирнов В. С., Лебедева В. И., Грязнов В. М.* — ДАН СССР, 1972, т. 205, № 4, с. 891—894.
849. *Simmonds P. G., Smith C. F.* — Analit. Chem., 1972, v. 44, № 8, p. 1548—1550.
850. *Грязнов В. М., Мищенко А. П., Полякова В. П.* и др. — ДАН СССР, 1973, т. 211, № 3, с. 624—627.
851. *Храпова Е. В., Грязнов В. М., Калуга В. И., Рошан Н. Р.* и др. — Изв. АН СССР. Серия химическая, 1973, № 11, с. 2431—2436.

852. *Gryaznov V. M., Pavlova L. F., Khlebnikov V. B. (Грязнов В. М., Павлова Л. Ф., Хлебников В. Б.)* — Mechanisms of Hydrocarbon Reactions Symposium (1973). Budapest: Academiai Kiado, 1975, p. 107—115.
853. *Хлебников В. Б., Феррари Р., Грязнов В. М., Павлова Л. Ф.* — В кн.: Анализ современных задач в точных науках. М.: 1973, с. 164—167.
854. *Gryaznov V. M., Smirnov V. S., Slin'ko M. G. (Грязнов В. М., Смирнов В. С., Слинько М. Ж.)* — Catalysis, Proceedings of the Fifth Intern. Congress on Catalysis, 1973, v. 2, p. 1147.
855. *Смирнов В. С., Грязнов В. М., Лиакумович А. Г.* и др. — Нефтехимия, 1974, т. 14, № 1, с. 29—35.
856. *Грязнов В. М., Смирнов В. С., Мищенко А. П., Орехова Н. В.* — В кн.: Сплавы редких металлов с особыми физическими свойствами. М.: Наука, 1974, с. 131—133.
857. *Храпова Е. В., Грязнов В. М., Рошан Н. Р.* и др. — Изв. АН СССР. Серия химическая, 1974, № 10, с. 2182—2188.
858. *Смирнов В. С., Ермилова М. М., Кокорева Н. В., Грязнов В. М.* — ДАН СССР, 1975, т. 220, № 3, с. 647—650.
859. *Гиллер С. А., Грязнов В. М., Павлова Л. Ф.* и др. — Химия гетероциклических соединений, 1975, № 5, с. 599—601.
860. *Буленкова Л. Ф., Грязнов В. М., Ошис Я. Ф.* и др. — Изв. АН Латв. ССР. Серия химическая, 1975, № 6, с. 696—700.
861. *Буленкова Л. Ф., Грязнов В. М., Павлова Л. Ф., Шиманская М. В.* — Изв. АН Латв. ССР. Серия химическая, 1975, № 6, с. 701—704.
862. *Смирнов В. С., Грязнов В. М., Орехова Н. В.* и др. — ДАН СССР, 1975, т. 224, № 2, с. 391—393.
863. *Буленкова Л. Ф., Ошис Я. Ф., Шиманская М. В.* и др. — В кн.: Использование пентозансодержащего сырья. Рига: Зинатне, 1976, с. 74—75.
864. А. с. 540859 (СССР)/*Грязнов В. М., Маганюк А. П., Костоглодов П. В.* и др. Опубл. в Б. И., 1976, № 48, 69 с.
865. *Сарылова М. Е., Мищенко А. П., Грязнов В. М., Смирнов В. С.* — Изв. АН СССР. Серия химическая, 1977, № 2, с. 430—432.
866. *Мищенко А. П., Сарылова М. Е., Грязнов В. М.* и др. — Изв. АН СССР. Серия химическая, 1977, № 7, с. 1620—1622.
867. *Aguilar G., Gryaznov V. M., Pavlova L. F., Yagodovsky V. D.* — React. Kinet. Catal. Lett., 1977, v. 7, № 2 p. 181—186.
868. *Inoue H., Nagamoto H., Shinkai M.* — Asahi Garasu Kogyo Gijutsu Shoreikai Kenkyu Hokoku, 1977, v. 31, p. 277—294.
869. *Михаленко Н. Н., Храпова Е. В., Грязнов В. М.* — Нефтехимия, 1978, № 2, с. 189—192.
870. *Михаленко Н. Н., Храпова Е. В., Грязнов В. М.* — Нефтехимия, 1978, № 3, с. 354—357.
871. *Шпиро Е. С., Устинова Т. С., Смирнов В. С.* и др. — Изв. АН СССР. Серия химическая, 1978, № 4, с. 763—767.
872. *Ustinova T. S., Smirnov V. S., Gryaznov V. M.* et. al. — React. Kinet. Catal. Lett., 1978, v. 9, № 2, p. 227—232.
873. *Зеляева Е. А., Грязнов В. М.* — Изв. вузов. Химия и химическая технология, 1979, т. 22, № 6, с. 684—687.
874. *Грязнов В. М., Зеляева Е. А., Гульянова С. Г., Филиппов А. М.* — Изв. вузов. Химия и химическая технология, 1979, т. 22, № 8, с. 911—914.
875. *Ермилова М. М., Басов Н. Л., Смирнов В. С.* и др. — Изв. АН СССР. Серия химическая, 1979, № 8, с. 1773—1775.



876. А. с. 685661 (СССР)/*Мищенко А. П., Грязнов В. М., Смирнов В. С.* и др. Опубл. в Б. И., 1979, № 34, 120 с.
877. А. с. № 704936 (СССР)/*Грязнов В. М., Смирнов В. С., Дюмаев К. М.* и др. Опубл. в Б. И., 1979, № 47, 103 с.
878. *Nagamoto H., Inoue H.* — Nippon Kagaku Kaishi, 1979, № 12, p. 1629—1635.
879. *Устинова Т. С., Шпиро Е. С., Смирнов В. С.* и др. — Изв. АН СССР. Серия химическая, 1976, № 2, с. 441—444.
880. *Грязнов В. М., Смирнов В. С., Ермилова М. М.* и др. — Нефтехимия, 1979, т. 19, № 5, с. 662—666.
881. *Грязнов В. М.* — Кинетика и катализ, 1971, т. 12, № 3, с. 640—645.
882. *Тюряев И. Я., Колобихин В. А.* — Кинетика и катализ, 1961, т. 2, № 3, с. 429—434.
883. *Eick J. D.* — J. Dental Res., 1969, v. 48, № 6, p. 1284.
884. *Bates J. F.* — Intern. Metals Rev., 1977, v. 22, march, p. 39.
885. *Spengler F.* — Z. Metallk., 1976, Bd 67, № 5, S. 289.
886. *Leuse J.* — Metall, 1949, № 3, p. 105—110, 128.
887. *Джадд Д., Вышецки Г.* Цвет в науке и технике. М.: Мир, 1978. 590 с.
888. *Лифшиц В. А., Старченко И. П.* — Возможности спектрофотометрирования для определения цвета сплавов золота. Науч. тр./ /ВНИИЮвелирпром. Л.: ВНИИЮвелирпром, 1973, вып. 2, с. 104—120.
889. *Hamburg J. W.* Das Gold. Joldschmiede Zeitung, 1976, № 5, S. 63—66.
890. *Селиванкин С. А., Власов И. И., Никитин М. К.* Технология ювелирного производства. Л.: Машиностроение, 1978. 320 с.
891. *Старченко И. П., Лифшиц В. А.* — Исследование параметров заполнения керамических форм при литье ювелирных изделий. Науч. тр./ВНИИЮвелирпром. Л.: ВНИИЮвелирпром, 1979, вып. 19, с. 5—13.
892. *Лифшиц В. А.* Особенности пайки золотых цепочек термореактивными припоями. Науч. тр./ВНИИювелирпром. Л.: ВНИИЮвелирпром, 1974, вып. 5, с. 58—68.
893. *Изабакаров Г. Б.* Основы кубачинского искусства. Махачкала. Дагучпедгиз, 1979. 62 с.
894. *Бреполь Э.* Теория и практика ювелирного дела: Пер. с нем. Л.: Машиностроение, 1975. 383 с.
895. *Головин В. А., Ульянова Э. Х.* Палладиевые сплавы для изготовления ювелирных изделий. Сб. тр./ВНИИГоснак. М.: В 1959, вып. 2, с. 112—130.
896. *Коваленко В. С.* Металлографические реактивы. М.: Металлургия, 1973. 107 с.
897. *Попилов Л. Я., Зайцев Л. П.* Электрополирование и электротравление металлографических шлифов. М.: Металлургиздат, 1963. 410 с.
898. А. с. 533624 (СССР)/*Гудов Л. А., Агапова Е. Я.* Опубл. в Б. И., 1976, № 40, с. 69.
899. А. с. 652201 (СССР)/*Гаврилов В. Г., Стрюк В. В.* Опубл. в Б. И., 1976, № 10, с. 109.
900. *Ahlers C. T. V., Balluffi R. W.* — J. Appl. Phys., 1967, v. 38, № 2, p. 910.
901. *Rohr D. L., Murz L. E., Hecker S. S.* — Metallurgical Trans., 1979, v. 10, № 4, p. 399—405.
902. Prakt. Metallographie, 1969, № 4, S. 228—231.

903. *Brookes C. A., Greenwood V. H., Roatloort V. L.* — J. Inst. Metals, 1970, v. 98, p. 27.
904. А. с. 244839 (СССР)/*Савицкий Е. М., Полякова В. П., Горина Н. Б.* Опубл. в Б. И., 1969, № 18, с. 155.
905. *Snow D. B., Breedis V. F.* — Acta Metallurg., 1974, v. 22, p. 418—419.
906. А. с. 268112 (СССР)/*Полякова В. П., Савицкий Е. М., Горина Н. Б.* Опубл. в Б. И., 1970, № 13, с. 122.
907. *Зеленин В. И., Делогишин А. В.* — Заводская лаборатория, 1973, т. 39, № 7, с. 826—827.

## УКАЗАТЕЛЬ[1] ДВУХ-, ТРЕХ- И МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ЭЛЕМЕНТАМИ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Ag—Al 204, 205
Ag—Au—Pd 333, 334
Ag—Au, Cu 199, 200
Ag—B 204
Ag—Be 201, 203
Ag—Bi 209
Ag—C 206
Ag—Ca, Ba, Sr, Ra 202, 204
Ag—Cd 203, 204
Ag—Cd—Sn 341, 342
Ag—Cd—Zn 342
Ag—Cr 209, 210
Ag—Cu—Cd 339, 340
Ag—Cu—Ni 339
Ag—Cu—Sn 340, 342
Ag—Cu—Zn 339, 341
Ag—Cu—Zn—Si 342
Ag—Fe, Co, Ni 209

Ag—Ga 204
Ag—Ge 206
Ag—H 199
Ag—Hf 208
Ag—Hg 203, 204
Ag—In 204, 205
Ag—Ir, Rh, Ru 212, 213
Ag—La 207
Ag—Li 199, 200
Ag—Mg 201, 204
Ag—Mn 209, 210
Ag—Mo, W 209
Ag—N 209
Ag—Na 199, 200
Ag—O 209
Ag—P 208, 209
Ag—Pb 206
Ag—Pd 210—212
Ag—Pd—Cu 338
Ag—Pd—Fe 338
Ag—Pt 211, 212
Ag—Re 209
Ag—РЗМ 206
Ag—S 209
Ag—Sb 209
Ag—Sc 204
Ag—Se 209
Ag—Si 206, 207
Ag—Sn 206, 207
Ag—Te, Po 209
Ag—Ti 206—208
Ag—Tl 204
Ag—Th, U, Pu 206
Ag—V, Nb, Ta 209
Ag—Y 204, 206, 207
Ag—Zn 202, 204
Ag—Zr 207

Au—Ag 185, 188
Au—Ag—Cu 333, 334
Au—Cu—Ni 334
Au—Ag—Cu—Zn 339
Au—Ag—$O_2$ 333, 334
Au—Ag—Pd 333, 334
Au—Al 190, 191, 193
Au—B 190
Au—Be 186, 188
Au—C 192
Au—Cd 187, 190
Au—Co 196, 198
Au—Cr 195, 196
Au—Cu 185, 186, 188
Au—Cu, Sr, Ba 186, 187, 189
Au—Fe 196, 197
Au—Ga 191

[1] Элементы следуют в порядке латинского алфавита.



Au—Hf 194
Au—Hg 190
Au—In 191
Au—Ir, Os 197, 198
Au—Li 185, 186
Au—Mg 186, 189
Au—Mn 197
Au—Mo, W 196
Au—Na, K, Rb, Cr, Fr 185, 187
Au—Nb 194, 195
Au—Ni 196, 198
Au—O 194
Au—P 194
Au—Pb 194
Au—Pd 197—199
Au—Pd—Ag 337
Au—Pd—Co 336
Au—Pd—Cu 334, 335, 337
Au—Pd—Fe 336
Au—Pd—Ni 337
Au—Pd—Pt 337, 338
Au—Pd—W 336
Au—Po 195
Au—Pt 197, 198
Au—Rh 196, 198
Au—Rh—Pt 338
Au—РЗМ 192, 193
Au—Ru 199
Au—Sb, Bi 194
Au—Sc 191
Au—Se 194, 195
Au—Si 194
Au—Si, Ge 192
Au—Sn 192, 193
Au—Ta 194
Au—Te 195
Au—Th, U, Pu 192
Au—Ti 194
Au—Tl 191
Au—V 194, 195
Au—Y 192
Au—Zn 187, 190, 191
Au—Zr 194

Ir—Ag—Pd—371
Ir—Al 266, 267
Ir—Al—Nb 372, 373
Ir—As, Sb 272
Ir—Au, Ag 261
Ir—Au—Pd 371, 372
Ir—B 263, 266
Ir—Be 261, 262
Ir—Bi 272, 273
Ir—Ca 263
Ir—Ce 262
Ir—Co 277
Ir—Cr 272, 273
Ir—Cu 261
Ir—Fe 276, 277
Ir—Fe—Rh 377
Ir—Ga 267
Ir—Ga—Nb 374
Ir—Ge 271
Ir—Gd—Co 373
Ir—Hf 268, 269
Ir—Hg, Zn, Cd 263
Ir—In 267
Ir—La 262
Ir—Mg 262, 263
Ir—Mn 275, 276
Ir—Mo 272, 274
Ir—Nb 270, 271
Ir—Nb—O 375
Ir—Ni 277
Ir—P 271, 272
Ir—Pb 271
Ir—Pd 277—279
Ir—Pd—Pt 377
Ir—Pr 263
Ir—Pt 278, 279
Ir—Pu 280
Ir—Re 276, 277
Ir—S, Se, Te 275
Ir—Sc—B 373
Ir—Sc—C 373
Ir—Sc, Y, РЗМ 263
Ir—Si 269, 271
Ir—Sn 271
Ir—Zr—O 374
Ir—Zr—Pd 374
Ir—Sr 263
Ir—Ta 271, 272
Ir—Ta—Co 375
Ir—Ta—Ni 376
Ir—Tc 276
Ir—Th 278, 279
Ir—Ti 267, 268
Ir—Ti—Re 374
Ir—U 279, 280
Ir—U—C 373, 374
Ir—V 270, 271
Ir—V—Co 375
Ir—V—Nb 375
Ir—W 274, 275
Ir—W—B 377
Ir—W—Re 376, 377
Ir—Zr 268

Os—B, Al, Ga 231, 233
Os—Be 231
Os—Ce—B 364
Os—Co 239, 240
Os—Cr 236, 237
Os—Cu 231
Os—Fe 239, 240
Os—Ge 235

Os—Hf 234
Os—Ir 239, 240
Os—La—B 364
Os—Mg 231
Os—Mo 237, 238
Os—Mo—B 365
Os—Mo—W 364, 365
Os—Nb 235, 236
Os—Nd—B 364
Os—Ni 240
Os—P, As, Sb, Bi 236
Os—Pd 240
Os—Pr 231, 232
Os—Pr—B 364
Os—Pt 240, 241
Os—Re 239
Os—S, Se, Te 238
Os—Sc, Y, РЗМ 233
Os—Si 235
Os—Sm—B 364
Os—Sn 235
Os—Ta 236
Os—Th 231, 234
Os—Ti 232, 234
Os—U 231, 232, 234
Os—U—C 363, 364
Os—V 235
Os—W 238
Os—W—B 365
Os—W—C 365
Os—W—Re 365
Os—Y 230—232
Os—Yb 231, 232
Os—Zr 233, 235
Pd—Ag—Al 379, 380
Pd—Ag—Cd 379
Pd—Ag—Cr 382
Pd—Ag—Dy 380, 381
Pd—Ag—S 383
Pd—Ag—Si 380, 381
Pd—Ag—Te—383
Pd—Ag—Ti 380, 381
Pd—Ag—Ni 382, 383
Pd—Ag—Y 380, 381
Pd—Ag—Zr 381, 382
Pd—Al 292, 294
Pd—Al—C 386
Pd—Al—Co 385
Pd—Al—Fe 385
Pd—Al—Ni 385, 386
Pd—Al—Sc 385
Pd—Al—Te 386
Pd—As 301, 304
Pd—As—Bi 392, 393
Pd—As—Sb 392
Pd—As—Te 394
Pd—Ag—дейтерий 382, 383
Pd—Au—Te 383, 384
Pd—Au—Y 383
Pd—Au—Zn 383
Pd—B 289, 293, 294
Pd—Ba 283
Pd—Be 281, 282
Pd—Bi 301, 306
Pd—Bi—Te 392, 393
Pd—Ca 282
Pd—Cd 284—286
Pd—Cd—C 384
Pd—Ce 286
Pd—Co 308, 309
Pd—Co—Pt 397
Pd—Co—Ni 397
Pd—Co—Si 397
Pd—Cr 301, 306
Pd—Cs—S 377
Pd—Cu 280—282
Pd—Cu—Ag—Al 405
Pd—Cu—Al 384, 385
Pd—Cu—Co 378, 380
Pd—Cu—Cr 377, 378
Pd—Cu—Fe 377, 378
Pd—Cu—Si 378
Pd—Cu—Te 378, 379
Pd—Dy 287
Pd—Er 288
Pd—Er—Sn 289
Pd—Eu 287
Pd—Fe 308, 309
Pd—Fe—Co 395, 396
Pd—Fe—H 396
Pd—Fe—Mg 395
Pd—Fe—Ni 396
Pd—Fe—O 396
Pd—Fe—P 396
Pd—Fe—Pt 396
Pd—Fe—S 396
Pd—Ga 292, 294
Pd—Ga—C 386
Pd—Ga—Ge 386, 387
Pd—Ga—Ni 386
Pd—Ga—Te 387
Pd—Gd 285
Pd—Ge 298, 299
Pd—Ge—C 390
Pd—Ge—Ni 390
Pd—Ge—Te 390
Pd—Hf 295, 298
Pd—Hg 284, 286, 293
Pd—Hg—C 384
Pd—Ho 288
Pd—Ho—Sn 389
Pd—In 292, 294—296
Pd—In—As 387, 388
Pd—In—C 387



Pd—In—Sb 387, 389
Pd—In—Sn 387, 388
Pd—In—Sn—Mn 405
Pd—In—Te 389
Pd—Li 280, 281
Pd—Lu—Sn 389
Pd—Mg 281, 282
Pd—Mg—C 384
Pd—Mg—Te 384
Pd—Mn 305, 307
Pd—Mn—Co 395
Pd—Mn—Ni 395, 396
Pd—Mo 302, 306
Pd—Mo—Ni 393
Pd—Na 280
Pd—Nb 301, 302
Pd—Nb—Mo 391, 392
Pd—Ni 308, 309
Pd—Ni—Cu 378
Pd—Np 310
Pd—Ni—P 383
Pd—Ni—Pt 397
Pd—P 301, 304
Pd—P—Te 394
Pd—Pb 299, 300
Pd—Pb—Bi 390, 391
Pd—Pb—C 391
Pd—Pb—Te 391
Pd—Pt 308—310
Pd—Pu 310, 311
Pd—РЗМ 290, 291, 293
Pd—S 305, 307
Pd—S—Te 394
Pd—Sb 301, 304
Pd—Sb—Mn 392
Pd—Sb—Te 392, 393
Pd—Sc 285, 293
Pd—Sc—Sn 386
Pd—Se 305
Pd—Se—Te 394, 395
Pd—Si 298, 299
Pd—Si—Ni 397, 398
Pd—Si—Sb 389
Pd—Si—Te 389
Pd—Sm 286
Pd—Sn 299, 300
Pd—Sn—C 390
Pd—Sn—Sb—Mn 405
Pd—Sn—Te 390
Pd—Sr 282, 283
Pd—Ta 301—303
Pd—Tc, Re 305, 307, 308
Pd—Te 305, 307
Pd—Th 308—310
Pd—Ti 295—297
Pd—Tl 294, 295
Pd—Tl—C 389
Pd—Tl—Te 389
Pd—Tm—Sn 389
Pd—U 310, 311
Pd—U—Ni 389
Pd—V 300, 302
Pd—V—Co 391, 392
Pd—V—Mo 391
Pd—V—Nb—Mo 405, 406
Pd—V—Ni 392
Pd—V—Ni—Pt 406
Pd—W 302, 305, 306
Pd—W—Re 393, 394
Pd—W—Ru 394
Pd—Y 287, 293
Pd—Yb 288
Pd—Zn 283, 284
Pd—Zn—C 384
Pd—Zn—Ga 384
Pd—Zn—Ge 384
Pd—Zn—Te 384
Pd—Zr 295, 297, 298
Pt—Ag см. Ag
Pt—Ag—Au 398
Pt—Al 318, 321
Pt—Au см. Au
Pt—Au—Ni 398, 399
Pt—Au—Sb—Mn 405
Pt—As 325, 328
Pt—B 318, 321
Pt—Ba 312
Pt—Bi 326, 328
Pt—Co 331
Pt—Co—Ni 402
Pt—Cr 327—329
Pt—Cr—Mn 400, 401
Pt—Cu 312
Pt—Cu—Fe 397
Pt—Cu—Ni 397
Pt—Cu—O 397, 398
Pt—Cu—Zn 397
Pt—Er 320
Pt—Fe 330, 331
Pt—Fe—Co 401
Pt—Fe—Ni 401, 402
Pt—Ga 319, 321
Pt—Ga—Ge 399
Pt—Ga—Ni 399, 400
Pt—Ge 324
Pt—Ge—Nb 400
Pt—Ge—Ni 400, 401
Pt—Hf 324
Pt—Hg 318, 319
Pt—In 320, 322
Pt—Mg 312
Pt—Mn 328—330
Pt—Mo 327, 329
Pt—Mo—Re 401, 402

Pt—Nb 325, 326
Pt—Nb—Co 400, 401
Pt—Nd 318, 320
Pt—Ni 331
Pt—P 325, 327, 328
Pt—Pd—Rh—Ir 404, 405
Pt—Po 329
Pt—Pr 320
Pt—Pu 331, 332
Pt—Re 330
Pt—S, Se 329
Pt—Sb 326, 328
Pt—Sc 318
Pt—Si 323, 324
Pt—Sn, Pb 323—325
Pt—Ta 325, 327
Pt—Ta—Co 400, 401
Pt—Tc 330
Pt—Te 328, 329
Pt—Th 331
Pt—Ti 321, 322, 324
Pt—Ti—Re 400
Pt—Tl 320, 322
Pt—U 332, 333
Pt—V 325, 326
Pt—V—Co 400, 401
Pt—W 327, 329
Pt—Y—Fe 399
Pt—Yb 320
Pt—Zn—Cd 398, 399
Pt—Zn, Cd 312, 318, 319
Pt—Zr 323, 324
Pt—Zr—O 399
Rh—Ag—Dy 365, 366
Rh—Ag—Pd 366, 367
Rh—Al 245, 246
Rh—Al—Nb 367
Rh—As 253
Rh—Au—Pd 366, 367
Rh—Au—Pt 367
Rh—B 245, 246
Rh—Be 241
Rh—Bi 255, 257
Rh—Bi—Ni 370, 371
Rh—Ca, Sr, Ba 241
Rh—Co 261
Rh—Cr 255, 257
Rh—Cu 241
Rh—Er 242, 246
Rh—Fc 259—261
Rh—Fe—Ni 371
Rh—Fe—Pd 371
Rh—Ca, In 246
Rh—Gd 242, 245
Rh—Ge 250
Rh—Hg 241
Rh—Hf 250
Rh—Ir 260, 261
Rh—Ir—Pd 371
Rh—Ir—Pd—Pt 404
Rh—La 241, 242
Rh—Li 241
Rh—Mg 241
Rh—Mn 258, 259
Rh—Mo 256, 257
Rh—Nb 251—253, 254
Rh—Nd 242
Rh—Ni 261
Rh—P 252
Rh—Pb 251
Rh—Pd 260, 261
Rh—Pt 261
Rh—Pu 246, 248, 249
Rh—Pu—C 368, 369
Rh—Re 259, 260
Rh—P3M 241—244
Rh—Sb 255, 257
Rh—S 257, 258
Rh—Sb—Mn 370
Rh—Sc—B 367
Rh—Sc—C 367
Rh—Sc—Si 367, 368
Rh—Se 258
Rh—Si 250
Rh—Sn 251
Rh—Ta 252, 254, 256
Rh—Tc 260
Rh—Te 258
Rh—Th 246, 247
Rh—Th—C 368
Rh—Ti 248, 249
Rh—U 246, 247
Rh—U—C 368, 269
Rh—V 251, 252
Rh—V—Co 369
Rh—V—Ni 370
Rh—W 256, 257
Rh—Yb 242
Rh—Zn, Cd 241
Rh—Zr 249
Rh—Zr—O 369, 370
Rh—Zr—Pd 369
Ru—Ag—Ti 342
Ru—Al 218—220
Ru—Al—Hf 346, 347
Ru—Al—Ti 344, 345
Ru—Al—Ti—Fe—C—N 406
Ru—Al—Y 343, 344
Ru—Al—Zr 345, 346
Ru—As 225
Ru—Au—Co 342
Ru—Au—Ni 342
Ru—B 217, 218
Ru—Be 213, 214



Ru—Be—Al—Sc 402
Ru—Bi 225
Ru—Bi—Se 361
Ru—C 221
Ru—Cd 214
Ru—Ce 214
Ru—Ce—Dy 348
Ru—Ce—Fe—Co—Ni 406
Ru—Ce—Cd 348
Ru—Ce—Ho 348
Ru—Ce—Tb 348
Ru—Co 228, 229
Ru—Co—Cr—Ni—Mo—V 407
Ru—Co—Ni 363
Ru—Co—Y 347, 348
Ru—Cr 225, 226
Ru—Cr—Co 361
Ru—Cr—Fe—Ni 404
Ru—Cr—Mo 361
Ru—Cu 213
Ru—F 229
Ru—Fe—Co 362
Ru—Fe—Ni 362
Ru—Fe—Pd 363
Ru—Fe—Rh—Pd—Pt 406
Ru—Fe—Y 347, 348
Ru—Ga 220
Ru—Ga—Ge 353
Ru—Gd, Dy 215, 217
Ru—Ge 222, 223
Ru—Hf 220, 221
Ru—Hf—Nb 357, 358
Ru—Hf—Ni 358
Ru—Hf—V 357
Ru—(Hf, Zr)—Nb—Ta—W (C, B) 407
Ru—Hg—U 343
Ru—In 220
Ru—Ir 229, 230
Ru—La 214, 215
Ru—La—Th 348
Ru—Mg 213
Ru—Mg—U—Fe 402
Ru—Mn 227, 228
Ru—Mo 226
Ru—Mo—B 361
Ru—Mo—B—C 404
Ru—Mo—C 361
Ru—Mo—W—Ni 404
Ru—Nb 223, 224
Ru—Nb—Mo 359, 360
Ru—Nb—N 360
Ru—Nb—Ni 360
Ru—Nb—O 360
Ru—Nb—Ta 359
RuNb—W—Re 404
Ru—Ni 228—230
Ru—Ni—Ta—Cr—W 406
Ru—O 227
Ru—Os 228, 230
Ru—P 225
Ru—Pb 223
Ru—Pd 230, 231
Ru—Pd—Pt 363, 364
Ru—Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 215, 216
Ru—Pt 230, 231
Ru—Pt—Ir 364
Ru—Pu 216—218
Ru—Pu—C 353, 354
Ru—Re 229
Ru—Re—Os 362
Ru—Rh 229, 230
Ru—Rh—Ir 364
Ru—Rh—Ir—Pt 404
Ru—Rh—Pd 364
Ru—Rh—Pd—Pt 404
Ru—Rh—Pt 364
Ru—P3M 214, 215
Ru—Sb 225
Ru—S 227
Ru—Sc 214
Ru—Sc—Al 343
Ru—Sc—C 346
Ru—Se 227
Ru—Si 221, 222
Ru—Sm—Co 349, 350
Ru—Sm—Fe 349, 350
Ru—Sm—Fe—Co—Ni 406
Ru—Sm—Mn 348, 349
Ru—Sm—Ni 350, 351
Ru—Sn 223
Ru—Sn—Fe 358
Ru—Ta 224, 225
Ru—Ta—Mo 360, 361
Ru—Ta—W 360
Ru—Tc 228
Ru—Te 227
Ru—Th 216, 217
Ru—Th—C 351
Ru—Ti 220, 221
Ru—Ti—Hf 352, 353
Ru—Ti—Ir 355
Ru—Ti—Nb 354, 355
Ru—Ti—Re 355
Ru—Ti—Rh 354, 355
Ru—Ti—V 353
Ru—Ti—Zr 352
Ru—U 215, 217
Ru—U—Al 344
Ru—U—C 352
Ru—U—Co 351
Ru—U—Cr 351
Ru—U—Mo 351

Ru—U—Nb 351
Ru—U—Nb—Mo 402, 404
Ru—U—Ni 351
Ru—U—Ti 351
Ru—U—V 351
Ru—U—Zr 351
Ru—V 223, 224
Ru—V—Fe 358
Ru—V—Mo 358
Ru—V—Re 359
Ru—V—Zr 356
Ru—W 226, 227
Ru—W—B 362
Ru—W—Co 361
Ru—W—Fe—Ni 404
Ru—W—Ni 361, 362
Ru—W—Re 361
Ru—Y 214
Ru—Y—Ni 348, 349
Ru—Y—Zr 347
Ru—Zn 213
Ru—Zn—U 342
Ru—Zr 220, 221
Ru—Zr—Hf 355, 356
Ru—Zr—Mo 357
Ru—Zr—N 357
Ru—Zr—Nb 356, 357
RuTi—RuZr—RuHf 404


## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ


Абсолютно черное тело 120
Амальгамы 508
Аммиакаты комплексные платиновых металлов 151, 166, 167
Биметаллы, способы производства 41, 42
Бриллюэна зоны 83
Вторичноэмиссионные свойства 117—119
Вязкость 62—66
Галогениды простые 150
Гидроксиды 146, 147
Гидростатическое прессование 38, 39
Дегидрогенизация 496
Диамагнетики 129
Жаропрочные конструкционные материалы:
понятие 465, 466
виды изделий 465
влияние высокотемпературной коррозии 481—489
— легирования 466—469, 473—475
— микролегирования 475
— примесей 476—481
— режимов деформации и отжига 481—483
— химической микронеоднородности 475—477
Зеебека эффект 110
Золото дисперсноупрочненное 417, 418
— извлечение, сорбционная технология 24—27
— историческая справка 8, 9
— колориметрические характеристики 511
— растворимость РЗМ 192
— сусальное 35, 36
Излучательная способность интегральная 120, 126
— — спектральная 120, 126—128
Изотопы 90—95
Интегральные схемы:
выводы, вспомогательные элементы 448, 460—463
защитные покрытия из золота 448
— — — палладия 465
— — — серебра 464
Капиллярные трубки тонкостенные, производство 38
Карбонилы платиновых металлов 151, 168, 169
Катализаторы:
Адамса 494
Бредига 494
из палладия и его сплавов 498—502, 505
— платиновой черни 493
— платины губчатой 493
— и ее сплавов 492
— рутения 492
— серебра 492
коллоидальные 494
массивные, компактные 493
мембранные 497
— для гидрогенизации водорода 502, 503
— композитные 498
— типы 497
— явления сопряжения 504
металлические 494, 495
на носителях 494
Пааля 494
скелетные 494
Скита 494
Каталитическая активность металлов 497
Клейма 510
Комплексные соединения, классы 150
Композиты, способы производства 41, 42
Контактная пара 424, 425
Контактные материалы:
металл—кремний 448—464
металл—полупроводник 443
на основе золота 407—409
— — металлов платиновой группы 408—410
— — серебра 410—414
— — — применение 420, 421
порошковые, обгорание 415, 416
— области применения 417, 418
— сваривание 414, 417
с волокнистой структурой, армирование 419, 420
— — — обгорание 419
— — — сваривание 419, 420
Коррозионная стойкость 171—173
Коррозионностойкие материалы 490, 49'
Литье металлов и сплавов 29, 32, 33
Лоренца сила 137
Магнитная восприимчивость:
понятие 129
влияющие факторы 129
удельная 129—137
Месторождения:
золота экзогенные 13, 14
— — метаморфизованные 14
— эндогенные 12, 13





платиновых металлов экзогенные 20, 21
— — эндогенные комплексные 19, 20
— — — самостоятельные 19
серебра 16, 17
Механические свойства:
влияние степени деформации 141—143
— температуры 141, 143
металлов технической чистоты 139, 140
Минералы золота 14, 15
— платиновых металлов 21—24
— серебра 17—19
Модуль упругости, влияние температуры 142
— — монокристаллов 140
Монокристаллы металлов и их сплавов 33, 34
Микроэлектроника, выбор металлов 446
Нитрозокомплексы рутения и осмия 151, 169, 170
Нитрокомплексы платиновых металлов 151, 165, 166
Обработка давлением 34
— резанием 39, 40
Оксиды 146, 148, 149
Онзагера соотношения 110
Оптические постоянные 121—125
Отражательная способность 120—125
Парамагнетики 129
Пельтье эффект 110
Период решетки 82, 83
Плавка вакуумно-индукционная 29—33
— электронно-лучевая 33
Платинели 431
Платиновые металлы, историческая справка 10, 11
— — получение 28—31
Плотность:
жидких металлов 49
— сплавов золота 45, 46
— — палладия 48, 49
— — платины 49, 50
— — серебра 43—45
методы измерения 43
твердых металлов 83, 85
Поверхностное натяжение сплавов:
золота 53—55
палладия 56—58
платины 58
родия 54—57
серебра 51—53
Поглощательная способность 120, 125
Показатель поглощения 120—125
— преломления 120—125
— — комплексный 120
Ползучесть 466—474, 488
Потенциалы:
в хлоридных расплавах 181
нулевых зарядов 181, 182
— полных зарядов металлов платиновой группы 182
стандартные в системах с образованием комплексных соединений 179, 180
Потенциометров обмотка, материалы:
высокоомные 422
на основе золота 426
низкоомные 422
Припои 438—441
Проба золота 14
Пробность сплавов 509, 510
Проволоки производство 37, 38
Прокатка 35
Псевдосплавы серебряные 415—417
Пурбе диаграммы:
золота 174, 175
иридия 178, 179
осмия 176, 177
палладия 179
платины 179
родия 177, 178
рутения 175, 176
серебра 173, 174
Работа выхода электронов:
методы определения 114, 115
монокристаллов 115—117
поликристаллов 115
сплавов и соединений 117, 118
Распад ядер, схемы 96, 97
Растворение, способы 144—146
Растяжки 437, 438
Реактивы для химического травления структуры 541—543
— — электрополирование 544, 546—550
— — электротравление 544, 552, 553
Реакции взаимодействия, схемы:
иридия и его соединений 155
осмия и его соединений 153
палладия и его соединений 156
платины и ее соединений 157
родия и его соединений 154
рутения и его соединений 152
Рекристаллизация 144
Сварка плавлением, виды 40, 41
Селениды 146, 150
Серебро, историческая справка 9, 10
— получение 27, 28
Силициды, свойства 447
Синергизм 492
Сплавы:
для потенциометров 423—425
— стоматологии 506—508
— ювелирной техники золота литейные 512, 513
— — — — цветные 514, 515
— — — износостойкость 509
— — — коррозионная стойкость 509
— — — пробность 509—511
— — — прочность 509
— — — технологичность 509
— — — цвет 508, 511, 512
золото—палладий, свойства 198, 199
золото—серебро, механические свойства 188
магнитные системы железо—палладий 437
— — кобальт—платина 435, 436
палладия 293, 296, 308, 310
ПдВ-20 422
Степени окисления характерные 144, 145
Структура дислокационная платины и ее сплавов 468—473, 483
— кристаллическая металлов 82, 84
Сульфатокомплексы 151, 164, 165
Сульфиды 146, 150
Теллуриды 146, 150
Температура кипения 99
— перехода из пластичного состояния в хрупкое 144
— плавления 99
Температурный коэффициент линейного расширения 105
— — объемного расширения 50
Температуропроводность 100—102
Тензодатчики 433
— высокотемпературные 433—435
— сопротивления 434, 435
Тензочувствительность 433
Тепловые нейтроны, сечения взаимодействия 98

Теплоемкость 99, 100
Теплопроводности коэффициент 103, 104
Теплота плавления 99
— сублимация 99
Термодинамические свойства:
золота 66
рутения 67
сплавов золота 73—77
— иридия 77
— палладия 78—81
— платины 81, 82
— родия 77
— серебра 67—73
чистых металлов 67
Термометры сопротивления 431—433
Термопары:
из иридиевых сплавов 431
— платинели 431
— платиновых металлов 428—430
Ле Шателье 427
платинородиевые, градуировочные кривые 427
температурная зависимость т. э. д. с 432
термоэлектроды 426—431
Термоэлектродвижущая сила 110—114
Токи обмена реакции водородной 183, 184
— — — кислородной 183, 184
Токопроводящие системы 448—459
— — тонкопленочные 444, 445
Томсона эффект 110
Трансвлияния закономерность 151
Упругие свойства 139, 140
— элементы 437, 438
Ферми поверхность:
определение 83
золота 83, 86
иридия 88
меди 86
осмия 87
палладия 88, 89
платины 88
родия 88, 89
рутения 87, 88
серебра 83, 86
Филиграни техника 520
Фториды бинарные 158, 159
Халькогениды 146, 150
Химический состав:
золота и его сплавов 532, 534—537
иридия 538, 539
осмия 539
палладия и его сплавов 526, 531, 532, 534, 535
родия 536, 538
рутения 539
серебра и его сплавов 522, 526, 527
серебряных припоев 528, 529
Хлориды бинарные 160, 161
Хлорокомплексы 150, 162, 163
Холла эффект 137—139
Цианокомплексы 151, 167, 168
Чернение поверхности серебряных изделий 520
Шерби уравнение 468
Штамповка 39
Электрическая проводимость удельная 109
— эрозия 412
Электрические контакты 407
Электролитическая обработка 543, 544
Электронная структура 83, 85
Электронное строение атома 144, 145
Электросопротивление удельное:
золота 105, 106
иридия 107
осмия 107
палладия 105, 106
платины 105, 106
родия 105, 106
рутения 107
серебра 105, 106
сплавов золота 60, 61, 188
— палладия 61, 108, 109
— серебра 59, 60
чистых металлов 59
Энергетический барьер реакций 496
Энергия дефекта упаковки 468, 469
Ювелирные изделия:
из серебра 519, 520
— сплавов платины и палладия 520
клеймение 509—511
литье по выплавляемым моделям 516, 517
пайка 516, 517
термообработка 517
технологические операции 516

Под редакцией Савицкого Е. М.

# БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ

## Справочник

ИБ № 2049

Редактор издательства *Г. А. Карцева*
Художественный редактор *Ю. И. Смурыгин*
Технический редактор *Н. А. Сперанская*
Корректоры *Г. Т. Петрова, Г. Ф. Лобанова*

Сдано в набор 28.12.83. Подписано в печать 12.04.84. Т-07578. Формат бумаги 84×108 1/32. Бумага типографская № 1. Гарнитура литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 37,0. Усл. кр.-отт. 31,08. Уч.-изд. л. 41,76. Тираж 10 000 экз. Заказ № 688. Цена 2 р. 70 к. Изд. № 0460

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Металлургия», 119857, ГСП, Москва, Г-34, 2-й Обыденский пер., д. 14

Владимирская типография Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли

600000, г. Владимир, Октябрьский проспект, д. 7